

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**MOF-5 DESTEKLİ Pd (0) NANOKÜMELERİN TEPKİME İÇİ
HAZIRLANMASI VE NİTROANİLİN TÜREVLERİNİN
AMİNOANİLİNLERE İNDİRGENME TEPKİMESİNDE KATALİTİK
ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yalçın MUTLU
Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Metin ÇELEBİ

VAN – 2025

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**MOF-5 DESTEKLİ Pd (0) NANOKÜMELERİN TEPKİME İÇİ
HAZIRLANMASI VE NİTROANİLİN TÜREVLERİNİN
AMİNOANİLİNLERE İNDİRGENME TEPKİMESİNDE KATALİTİK
ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yalçın MUTLU

Tez Savunma Sınavı Jüri Üyeleri

Dr. Öğr. Üyesi Metin ÇELEBİ (Başkan-Danışman)

Dr. Öğr. Üyesi Yaşar KARATAŞ (Üye)

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet YURDERİ (Üye)

KABUL VE ONAY SAYFASI

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda Dr. Öğr. Üyesi Metin ÇELEBİ danışmanlığında, Yalçın MUTLU tarafından sunulan “MOF-5 Destekli Pd (0) Nanokümlerin Tepkime İçi Hazırlanması ve Nitroanilin Türevlerinin Aminoanilinlere İndirgenme Tepkimesinde Katalitik Etkinliğinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 11/07 /2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Dr. Öğr. Üyesi Metin ÇELEBİ

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Yaşar KARATAŞ

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Mehmet YURDERİ

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun /.... /..... tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

.....

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

İmza

Yalçın MUTLU



ÖZET

MOF-5 DESTEKLİ Pd (0) NANOKÜMELERİN TEPKİME İÇİ HAZIRLANMASI VE NİTROANİLİN TÜREVLERİNİN AMİNOANİLİNLERE İNDİRGENME TEPKİMESİNDE KATALİTİK ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

MUTLU, Yalçın

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Metin ÇELEBİ

Temmuz 2025, 63 sayfa

Bu tez çalışmasında, çevre ve insan sağlığı açısından ciddi tehlikeler oluşturan nitroanilin türevlerinin, MOF-5 destekli paladyum (Pd(0)) nanokümleri kullanılarak aminoanilinlere indirgenmesi hedeflenmiştir. Nitroanilinler; boya, ilaç, plastik ve tarım kimyasalları gibi çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılan, yüksek çözünürlüğe sahip, doğada zor bozunan, mutajenik ve karsinojenik özellikler taşıyan bileşiklerdir. Bu özellikleri nedeniyle özellikle su kaynaklarına karıştıklarında ekosistemde kalıcı ve birikimli zararlara yol açmaktadır. Çalışma kapsamında $Zn_4O(BDC)_3$ yapısındaki MOF-5 sentezlenmiş, tepkime-içi indirgenme reaksiyonu neticesinde bu yapı üzerinde Pd(0) nanokümleri oluşturularak çevreci bir katalizör elde edilmiştir. Bu katalizör; 2-nitroanilin ve 4-nitroanilin gibi model bileşiklerin sulu ortamda indirgenme reaksiyonlarında kullanılmış ve etkinliği incelenmiştir. Katalizör, XRD, FT-IR, UV-Vis, ICP-OES, SEM, TEM ve XPS gibi ileri tekniklerle karakterize edilmiştir. Sonuçlar, MOF-5 destekli Pd(0) nanokümlerinin yüksek katalitik aktivite, seçicilik ve tekrar kullanılabilirlik sunduğunu ortaya koymuştur. Bu çalışma, toksik aromatik bileşiklerin çevre dostu yollarla zararsız türevlere dönüştürülmesine olanak sağlaması bakımından sürdürülebilir kimya uygulamalarına katkı sunmaktadır.

Anahtar kelimeler: Aminoanilin, Çevresel kirleticiler, İndirgenme, Kataliz, MOF-5, Nitroanilin türevleri, Paladyum nanokümleri



ABSTRACT

IN SITU PREPARATION OF Pd(0) NANOCCLUSERS SUPPORTED ON MOF-5 AND INVESTIGATION OF THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN THE REDUCTION OF NITROANILINE DERIVATIVES TO AMINOANILINES

MUTLU, Yalçın

M.Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Metin ÇELEBİ

July 2025, 63 pages

In this thesis, the reduction of nitroaniline derivatives—compounds posing serious threats to both environmental and human health—into aminoanilines was investigated using palladium (Pd(0)) nanoclusters supported on MOF-5. Nitroanilines are widely used in industries such as dyes, pharmaceuticals, plastics, and agrochemicals. Due to their high solubility, mutagenic and carcinogenic properties, and resistance to natural degradation, these compounds accumulate in aquatic environments, causing persistent and cumulative ecological damage. In this study, MOF-5 with the structure $Zn_4O(BDC)_3$ was synthesized, and Pd (0) nanoclusters were formed in situ on its surface through a reaction-phase reduction process to obtain an environmentally friendly catalyst. This catalyst was employed in the aqueous-phase reduction of model compounds, including 2-nitroaniline and 4-nitroaniline, and its catalytic performance was systematically evaluated. The nanocatalyst was characterized using advanced techniques such as XRD, FT-IR, UV-Vis, ICP-OES, SEM, TEM, and XPS. The results revealed that Pd(0) nanoclusters supported on MOF-5 exhibit high catalytic activity, selectivity, and reusability. This study offers a valuable contribution to the field of sustainable chemistry by demonstrating an effective and green method for the detoxification of hazardous aromatic compounds.

Keywords: Aminoaniline, Catalysis, Environmental pollutants, MOF-5, Nitroaniline derivatives, Palladium nanoclusters, Reduction



TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında, her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Metin ÇELEBİ'ye teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarında yardımcı olan, Prof. Dr. Arife Gencer İMER, Dr. Öğr. Üyesi Yaşar KARATAŞ, Dr. Öğr. Üyesi Adem RÜZGAR'a, yüksek lisans serüveninin tüm aşamalarında yardımcı olan Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN'a ve her zaman desteğini esirgemeyen değerli eşim Tuğba MUTLU'ya teşekkürlerimi sunarım.

2025

Yalçın MUTLU



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	3
2.1 Çevre Kirliliği.....	3
2.1.1 Çevre Kirliliği Türleri	3
2.1.1.1 Hava Kirliliği	3
2.1.1.2 Su Kirliliği	3
2.1.1.3 Toprak Kirliliği	4
2.1.1.4 Gürültü Kirliliği	4
2.1.1.5 Işık ve Radyoaktif Kirlilik	4
2.2 Su Kirliliği Tanımı ve Türleri	4
2.2.1 Kimyasal Kirlilik.....	5
2.2.1.1 Ağır Metaller.....	5
2.2.1.2 Deterjanlar.....	7
2.2.1.3 Pestisitler.....	9
2.2.1.4 Gübreler	11
2.2.2 Biyolojik Kirlilik.....	12
2.2.3 Fiziksel Kirlilik	12
2.2.4 Isı Kirliliği.....	13
2.2.5 Su Döngüsü ve Kirliliğin Etkisi	13
2.3 Su Kirliliğine Yol Açan Nedenler	14
2.3.1 Endüstriyel Atıklar	14
2.3.2 Tarım ve Tarımsal Alanlar	14
2.3.3 Evsel Atıklar	15
2.3.4 Plastik ve Katı Atıklar.....	15
2.3.5 Maden ve İnşaat Faaliyetleri	15
2.4 Nitroanilin Türevlerinin Çevresel Etkileri	16
2.5 Nanoteknoloji	17
2.6 Metal Organik Çerçevesler (MOF)	18

2.6.1	MOF'ların Özellikleri	20
2.6.2	MOF'ların Üretim Yöntemleri	21
2.6.3	MOF'ların Üstünlükleri	23
2.6.4	MOF'ların Kullanım Alanları	24
2.6.5	MOF Çeşitleri	25
2.7	Metal Hidrürler	27
2.7.1	Metal Bor Hidrürlerin Üretimi	28
2.7.2	Hidrojen Taşıyıcısı Sodyum Bor Hidrür	30
2.8	Katalizörler	31
2.8.1	Katalizörlerin Genel Özellikleri	31
2.8.2	Homojen Katalizörler	31
2.8.3	Heterojen Katalizörler	32
3.	MATERYAL VE YÖNTEM	33
3.1	Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	33
3.2	Yöntem	33
3.2.1	MOF-5'in Sentezi ve Ön Karakterizasyonu	33
3.2.2	MOF-5 Destekli Pd ⁺² Ön Katalizörlerin Hazırlanması	33
3.2.3	Nitroanilin Türevlerinin Katalitik İndirgenme Deneyleri	34
3.2.4	Nitroanilinlerin İndirgenme Deneylerinde Sıcaklığın Etkisinin İncelenmesi	34
3.2.5	Tekrar Kullanılabilirlik ve Dayanım Testleri	35
4.	BULGULAR	37
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	53
	KAYNAKLAR	55
	ÖZ GEÇMİŞ	63

ÇİZELGELER LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 İzmir Körfezi'nden elde edilen Lipsoz örneklerinde, çeşitli doku ve organlarda ölçülen ağır metal birikim düzeyleri ($\mu\text{g/g}$) (Sunlu ve Egemen, 1997).....	7
Çizelge 2.2 Pestisitlerin balıklara olan zehirlilik derecelerine göre yapılan sınıflandırma (Öncüler, 1991; Toros ve Maden, 1991).....	10
Çizelge 4.1 Sulu NaBH_4 çözeltisi içinde Nitroanilin türevlerinin Pd@MOF-5 nanokatalizörü varlığında indirgenmesine ilişkin aktivasyon parametreleri....	49

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 MOF yapıları şematik gösterimi	18
Şekil 2.2 UiO-66'nın BDC organik ligandı ile gösterimi, her bir küme bir adet SBU'ya denktir (Kandiah vd., 2010)	19
Şekil 2.3 MOF-5'in şematik gösterimi (Wang, 2017).....	20
Şekil 2.4 Suzuki–Miyaura bağlama reaksiyonu için MOF-5'ten türetilmiş Zn içermeyen MOF-5-NPC-900-Pd'nin sentez prosedürü.	22
Şekil 2.5 Cu-BTC MOF'tan türetilen Cu/Cu ₂ O-rGO tarafından katalizlenen Sonogashira bağlama reaksiyonunun önerilen mekanizması sunulmuştur (Konnerth, 2020).	23
Şekil 2.6 Biyolojik uygulamalar için harici bağlayıcılar temelinde tasarlanmış bazı güncel MOF'ların (Metal Organik İskeletler) yapılarının görünümü.....	26
Şekil 4.1 MOF-5 bileşiğine ait FTIR spektrumu.	37
Şekil 4.2 Pd@MOF-5 nanokatalizörünün genel tarama modundaki XPS spektrumu. ..	39
Şekil 4.3 Pd@MOF-5 nanokatalizörüne ait farklı ölçeklerde alınmış SEM (a-c) ve SEM Elementel Haritalama (d) görüntüleri.	40
Şekil 4.4 2- MOF-5 ve Pd@MOF-5 nanokatalizörüne ait toz XRD desenleri.....	41
Şekil 4.5 2-Nitroanilin ve 4-Nitroanilin NaBH ₄ eşliğinde indirgenmesine ilişkin UV-Vis spektrumları	41
Şekil 4.6 Farklı 2-Nitroanilin konsantrasyonlarının Pd@MOF-5 katalizörü eşliğinde indirgenmesine ilişkin UV-Vis spektrumları.	42
Şekil 4.7 Farklı katalizör miktarlarının 2-Nitroanilin sulu NaBH ₄ (0.2 mmol) varlığında indirgenmesine ilişkin UV-Vis spektrumları.	43
Şekil 4.8 Farklı katalizör miktarlarının 2-Nitroanilin sulu NaBH ₄ (0.2 mmol) varlığında indirgenmesine ilişkin UV-Vis spektrumları.	44
Şekil 4.9 Farklı katalizör miktarlarının 4-Nitroanilin sulu NaBH ₄ (0.2 mmol) varlığında indirgenmesine ilişkin UV-Vis spektrumları.	45
Şekil 4.10 Farklı sıcaklıklarda 2-Nitroanilin sulu NaBH ₄ (0.2 mmol) varlığında indirgenmesine ilişkin UV-Vis spektrumları.	45

Şekil 4.11 Pd@MOF-5 nanokatalizörü (5 mg) varlığında farklı sıcaklıklarda sulu NaBH ₄ (0.2 mmol) çözeltisinde 2-Nitroanilin (20 µmol) için kalan fraksiyonunun (A/A ₀) zamana karşı grafiği	46
Şekil 4.12 Sulu NaBH ₄ (0.2 mmol) çözeltisinde 2-Nitroanilin katalitik indirgenmesini katalizleyen Pd@MOF-5 (5 mg) katalizörü için (a) Arrhenius ve (b) Eyring-Polonyi grafiği.	47
Şekil 4.13 Farklı sıcaklıklarda 4-Nitroanilin sulu NaBH ₄ (0.2 mmol) varlığında indirgenmesine ilişkin UV-Vis spektrumları.	47
Şekil 4.14 Pd@MOF-5 nanokatalizörü (5 mg) varlığında farklı sıcaklıklarda sulu NaBH ₄ (0.2 mmol) çözeltisinde 4-Nitroanilin (20 µmol) için kalan fraksiyonunun (A/A ₀) zamana karşı grafiği.	48
Şekil 4.15 Sulu NaBH ₄ (0.2 mmol) çözeltisinde 4-Nitroanilin katalitik indirgenmesini katalizleyen Pd@MOF-5 (5 mg) katalizörü için (a) Arrhenius ve (b) Eyring-Polonyi grafiği.	48
Şekil 4.16 Eyring-Polonyi grafiğinden aktivasyon entalpisi ve aktivasyon entropisinin hesaplanmasına ait grafik.	48
Şekil 4.17 2-Nitroanilin sulu NaBH ₄ (0.2 mmol) varlığında indirgenmesine ilişkin katalitik çevrime ait UV-Vis spektrumları.	50
Şekil 4.18 Pd@MOF-5 nanokatalizörünün aynı sıcaklıkta (0.2 mmol) çözeltisinde 2-nitroanilin (20 µmol) için kalan fraksiyonunun (A/A ₀) zamana karşı grafiği olarak verilen tekrar kullanılabilirlik performansı	51
Şekil 4.19 Nitroanilin sulu NaBH ₄ (0.2 mmol) varlığında indirgenmesine ilişkin katalitik çevrime ait UV-Vis spektrumları	51
Şekil 4.20 Pd@MOF-5 nanokatalizörünün aynı sıcaklıkta (0.2 mmol) çözeltisinde 4-nitroanilin (20 µmol) için kalan fraksiyonunun (A/A ₀) zamana karşı grafiği olarak verilen tekrar kullanılabilirlik performansı	51

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamalarıyla aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklama

$\Delta H^\#$

Aktivasyon entalpisi

$\Delta S^\#$

Aktivasyon entropisi

Al_2O_3

Alüminyum oksit

Au

Altın

Cr

Krom

Cu

Bakır

E_a

Aktivasyon enerjisi

Fe

Demir

H_2

Hidrojen

H_2O

Su

$NaBH_4$

Sodyum borhidrür

Ni

Nikel

Pd

Paladyum

Pt

Platin

rpm

Rate per minute

Kısaltmalar

Açıklama

BDC

Benzendikarboksilik asit

$^{\circ}C$

Santigrat derece

COF

Kovalent Organik Kafes Yapısı

K

Kelvin derece

L

Litre

mg

Miligram

mL	Mililitre
mM	Milimolar
Mmol	Milimol
MOF	Metal Organik Kafes yapısı
nm	Nanometre
P-XRD	Powder XRD
sa	Saat
sn	Saniye
TEM	Geçirgenli Elektron Mikroskobu
XRD	X Işını Kırınımı
2-AA	2-Aminoanilin
2-NA	2-Nitroanilin
4-AA	4-Aminoanilin
4-NA	4-Nitroanilin

1. GİRİŞ

Son yıllarda artan sanayileşme, kentleşme ve kimyasal üretim faaliyetleri, çevresel kirlenmenin boyutlarını önemli ölçüde artırmıştır. Endüstriyel atıkların arıtılmadan su kaynaklarına boşaltılması, özellikle organik kökenli kirleticilerin doğada kalıcı hale gelmesine neden olmaktadır. Bu durum, yalnızca ekosistemin sürdürülebilirliğini değil, aynı zamanda insan sağlığını da doğrudan tehdit eden bir boyuta ulaşmıştır (Kumar vd., 2020). Çevre kirliliğine neden olan başlıca maddeler arasında aromatik nitro bileşikler, toksisiteleri, biyolojik bozunma dirençleri ve yaygın kullanımları nedeniyle ön plana çıkmaktadır.

Bu bileşiklerden biri olan nitroanilin, özellikle boya, tarım ilaçları, kauçuk, polimer ve ilaç sanayiinde yarı mamul ya da ara ürün olarak kullanılmaktadır. Yapısında hem nitro ($-NO_2$) hem de amino ($-NH_2$) grubu taşıyan nitroanilin türevleri, yüksek çözünürlükleri nedeniyle sulu ortamlara kolayca karışabilmekte ve çevresel kirlenmeye yol açmaktadır. Ayrıca bu bileşiklerin mutajenik ve karsinojenik özellikler taşıdığı, çeşitli hücre kültürü ve hayvan deneyleriyle gösterilmiştir. Özellikle sulara karıştığında, uzun süre doğada kalabilmesi nedeniyle kalıcı organik kirleticiler (POPs) sınıfına dâhil edilmektedir.

Nitroanilinlerin çevresel zararlarını azaltmanın etkili yollarından biri, bu bileşiklerin indirgenerek aminoanilin türevlerine dönüştürülmesidir. Aminoanilinler, daha düşük toksisiteye sahip olmalarının yanı sıra boyar maddeler, farmasötik ürünler ve polimer üretiminde değerli öncüller olarak kullanılabilir. Bu dönüşüm sadece atığın zararsızlaştırılmasını sağlamakla kalmaz, aynı zamanda endüstriyel olarak faydalı bir madde üretimi ile ekonomik kazanç da sağlar. Dolayısıyla bu tür kimyasal dönüşümler, çevreci yaklaşımlar ve döngüsel ekonomi ilkeleriyle doğrudan örtüşmektedir.

Son yıllarda, bu tür indirgeme reaksiyonlarında kullanılan katalizör sistemlerinin çevre dostu, geri dönüştürülebilir ve yüksek verimli olması, araştırmacılar tarafından önemsenmektedir. Bu bağlamda, Metal-Organik Kafes (MOF) yapıları, özellikle katalitik uygulamalarda dikkat çekici özelliklere sahiptir. MOF'lar; metal iyonları ile organik ligandların oluşturduğu, yüksek yüzey alanına sahip, gözenekli ve kristal yapıya hibrit

malzemelerdir. Bu özellikleri sayesinde hem gaz depolama, sensör teknolojileri hem de heterojen kataliz alanında yaygın kullanım bulmaktadırlar (Furukawa vd., 2013).

MOF-5, çinko bazlı bir MOF yapısı olup, formülü genellikle $Zn_4O(BDC)_3$ (BDC: benzendikarboksilat) şeklindedir. Kararlı yapısı, geniş yüzey alanı ve yüksek gözeneklilik özellikleri sayesinde özellikle katalizör taşıyıcısı olarak çeşitli kimyasal dönüşümlerde tercih edilmektedir. Literatürde, MOF-5 destekli sistemlerin, indirgeme reaksiyonlarında hem verim artırıcı hem de reaksiyon süresini kısaltıcı etkileri olduğu gösterilmiştir. Bu yönüyle MOF-5, sürdürülebilir kimya uygulamaları için önemli bir malzeme olarak değerlendirilmektedir.

Bu tez çalışmasında, çevresel olarak zararlı nitroanilin bileşiklerinin, MOF-5 destekli katalizör sistemi kullanılarak indirgenmesi hedeflenmektedir. Bu dönüşüm sonucunda elde edilen amino anilinlerin hem daha az toksik olmaları hem de endüstriyel değere sahip olmaları nedeniyle çevre açısından önemli bir kazanım sağlaması beklenmektedir. Ayrıca bu çalışmada, MOF-5 destekli kataliz sisteminin verimliliği ve çevre dostu dönüşüm süreçlerine katkısı da değerlendirilecektir.

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

2.1 Çevre Kirliliği

Çevre kirliliği, su, hava, toprak gibi doğal kaynakların kirlenmesiyle bu kaynakların verimsizleşmesi ve canlılar için zararlı hale gelmesi sürecidir. Çevre kirliliğinin temel kaynağı, insan etkinlikleri sonucu doğanın fiziksel, kimyasal ve biyolojik yapılarında meydana gelen bozulmalardır. Bu bozulmalar, etkileşim halinde olan diğer sistemleri de kolaylıkla etkileyebilir. Günümüzde çevre kirliliği, çok sayıda bileşeni olan ve çok boyutlu bir soruna dönüşerek, insan yaşamını tehdit eden önemli bir küresel sorun haline almıştır.

2.1.1 Çevre Kirliliği Türleri

2.1.1.1 Hava Kirliliği

Hava kirliliği, havada katı, sıvı ve gaz formundaki yabancı maddelerin yoğunlaşarak insan sağlığına, canlı yaşamına ve ekolojik dengeye zarar verecek seviyelere ulaşmasıdır. Bu kirliliğin doğal kaynakları arasında volkanik faaliyetler, orman yangınları ve ölü organizmaların çürümeye uğraması gibi süreçler yer almakla birlikte, esas olarak endüstriyel faaliyetler, kentleşme ve atıkların yakılması gibi insan kaynaklı etkenlere dayanmaktadır.

2.1.1.2 Su Kirliliği

Okyanuslar, akarsular, göller, buzullar ve yer altı su kaynaklarının kirlenmesi, büyük ölçüde insan faaliyetleri sonucunda meydana gelmektedir. Bu kirlenme, özellikle su ekosistemlerini ve dolayısıyla canlı yaşamını önemli ölçüde etkilemektedir.

2.1.1.3 Toprak Kirliliği

Yüzyıllardır medeniyetin beşiği olarak insanlık tarihine hizmet eden toprak, tarımda uygulanan yanlış yöntemler, maden işletmeciliği, endüstriyel atıklar ve diğer çeşitli etkenler nedeniyle kirlenmektedir.

2.1.1.4 Gürültü Kirliliği

Nüfus artışı ve endüstrileşme, doğal olarak insan kaynaklı kirlilik etmenlerini beraberinde getirmektedir. Kentleşme, sosyo-ekonomik ve siyasal faktörlerin etkisiyle ortaya çıkmakta olup, insan yaşamını kolaylaştırmasının yanı sıra düzensiz yapılaşma, gecekondulaşma, altyapı eksiklikleri, hava kirliliği, trafik, kanalizasyon problemleri, ulaşım zorlukları gibi çevresel sorunlara da yol açmaktadır. Gürültü kirliliği ise, benzer şekilde, sosyal yaşamın bir sonucu olarak ortaya çıkmakta ve işitme duyusunun tahrip olması, dinleme ve anlama zorlukları, dikkat dağınıklığı, iş verimliliği ile konsantrasyonun azalması, uyku bozuklukları, sinirlilik ve baş dönmesi gibi fizyolojik ve psikolojik sorunlara neden olabilmektedir.

2.1.1.5 Işık ve Radyoaktif Kirlilik

Elektronik ve iletişim teknolojilerindeki hızlı ilerlemeler sonucunda, bilgisayarlar, cep telefonları, uydu sistemleri ve benzeri cihazlar, dünya genelinde radyoaktif frekanslar yayarak çevresel kirliliğe neden olmaktadır.

2.2 Su Kirliliği Tanımı ve Türleri

Devletlerarası Oşinografik Komisyon (IOC), deniz kirliliğini; insan faaliyetleri sonucunda doğrudan ya da dolaylı yollarla deniz ortamına bırakılan madde veya enerjilerin, deniz canlıları ve insan sağlığı üzerinde zararlı etkiler yaratması, balıkçılık da dahil olmak üzere denizle ilgili faaliyetleri olumsuz yönde etkilemesi, ayrıca deniz suyunun içme suyu olarak kullanım kalitesini düşürmesi ve tatlılık derecesini azaltması şeklinde tanımlamaktadır. Öte yandan, Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO)

ise su kirliliğini; canlı kaynaklara zarar verebilecek, insan sağlığını tehdit edebilecek, balıkçılık gibi faaliyetleri engelleyebilecek ve su kalitesini olumsuz etkileyebilecek maddelerin su kaynaklarına deşarj edilmesi olarak tanımlamaktadır.

2.2.1 Kimyasal Kirlilik

Toksik kimyasalların varlığı ve çözünmüş oksijen seviyesindeki düşüşler, balıklar üzerinde en ciddi etkileri yaratan su kirliliği türlerinden biri olarak değerlendirilmektedir. Laboratuvar ortamında yapılan araştırmalarda, potasyum permanganatın (KMnO_4) 96 saatlik LC50 değeri, kanal kedi balığı (*Ictalurus punctatus*) için 0.750 mg/L, japon balığı (*Carassius auratus*) için ise 3.60 mg/L arasında değişmektedir. KMnO_4 'ün toksisitesi; düşük sıcaklık, suyun sertliği ve yüksek pH gibi çevresel faktörlerin etkisiyle daha da artış göstermektedir (Marking ve Bills, 1975). Öte yandan, yapılan başka bir çalışmada bakır sülfat (CuSO_4), paraquat (PQ) ve methidathion (MD) gibi kimyasalların sazan balığında stres oluşturduğu ve çeşitli doku hasarlarına yol açtığı belirtilmiştir (Asztalos vd., 1990). Bu bağlamda, toksik kimyasalların sucul yaşam üzerindeki olumsuz etkileri ciddi bir çevresel tehdit oluşturmaktadır.

2.2.1.1 Ağır Metaller

Metaller, doğrudan doğruya mutlak sıcaklıkla orantılı elektriksel direnç ve yüksek elektrik iletkenliği gibi kendilerine özgü fiziksel özellikler sergileyen, genellikle kristal yapıda bulunan maddelerdir. Yoğunluğu 5 g/cm³'ün üzerinde olan metaller "ağır metaller" olarak sınıflandırılmaktadır. Bu tür metaller çeşitli yollarla sucul ortama ulaşarak çevresel kirlilik yaratmakta ve akuatik canlılar üzerinde toksik etkilere neden olabilmektedir. Ağır metal konsantrasyonlarının canlı organizmalar üzerindeki etkisi hem elementin kendisine hem de maruz kalan organizmanın türüne bağlı olarak farklılık göstermektedir. En toksik ağır metaller arasında cıva (Hg), arsenik (As), bakır (Cu), kadmiyum (Cd), çinko (Zn), kurşun (Pb), nikel (Ni) ve kobalt (Co) yer almaktadır.

Ağır metallerin sucul canlılar tarafından alınması; absorpsiyon, adsorpsiyon, sindirim sistemi ve solungaçlar yoluyla gerçekleşmektedir. Bu metaller, organizmalar tarafından çevreden seçici bir şekilde alınıp regülasyon yoluyla organ ve dokularda

biriktirilebilmekte ve bu birikim, çevredeki su düzeylerinin yüzlerce katına ulaşabilmektedir.

Ağır metal kirliliğine neden olan başlıca kaynaklar şu şekilde sıralanmaktadır:

1. Jeolojik aşınma süreçleri,
2. Maden cevherlerinin ve metallerin endüstriyel kullanımı,
3. Metal ve metal bileşiklerinin çeşitli uygulamalarda kullanımı,
4. Katı atıklar ve çöplerin içerdiği metal birikimleri.

Ağır metaller, biyolojik olarak birikme eğilimleri nedeniyle organizmalar üzerinde birikimli (kümülatif) toksisite göstermektedir. Tek seferde toksik olmayan düzeylerde organizmaya girseler dahi, zamanla belirli dokularda birikerek zararlı seviyelere ulaşabilmektedirler. Örneğin, endüstriyel kirlenmenin gözlemlendiği bir akarsuda gerçekleştirilen çalışmada, balıklarda inorganik civa (Hg II) seviyeleri toplam civa miktarının %50'sinden fazlasını oluşturmalarına rağmen, gerek besin zinciri seviyesinde gerekse akarsuyun aşağı kısımlarında metilciva oranlarının daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum, civa türlerinin çevresel yayılımında farklı davranış sergilediğini ortaya koymaktadır (Devito vd., 1996).

Ağır metallerin bulunduğu atık sular, yalnızca suda yaşayan canlılar için değil; aynı zamanda bu suyu kullanan tüm organizmalar için toksik etki yaratmaktadır. Bu tür sular, çevresel sistemin kendi kendini temizleme kapasitesini düşürmekte ve bu süreçte görev alan mikroorganizmaların yaşamını tehlikeye atmaktadır (Lanouette, 1977). Bu nedenle, metal içeren atık suların arıtılmasında genellikle adsorpsiyon, iyon değişimi, sedimentasyon ve kimyasal çöktürme gibi yöntemlerden yararlanılmaktadır.

Sanayileşmenin yoğun olduğu bölgelerde ağır metal kirliliği daha belirgin şekilde gözlemlenmektedir. Örneğin, yüksek düzeyde endüstriyel kirliliğe maruz kalan İzmir Körfezi'nde yaşayan Lipsoz balıklarında farklı doku ve organlarda yaş ağırlığı temel alınarak ağır metal birikimleri tespit edilmiştir (Çizelge 2.1). Çizelge 2.1 İzmir Körfezi'nden elde edilen Lipsoz örneklerinde, çeşitli doku ve organlarda ölçülen ağır metal birikim düzeyleri ($\mu\text{g/g}$) Sunlu ve Egemen (1997) tarafından rapor edilmiştir.

Çizelge 2.1 İzmir Körfezi'nden elde edilen Lipsoz örneklerinde, çeşitli doku ve organlarda ölçülen ağır metal birikim düzeyleri (µg/g) (Sunlu ve Egemen, 1997)

Metal (µg/g)	Solungaç	Karaciğer	Et dokusu	Kabul edilebilir değer
Cd	0.04	0.09	0.02	0.10
Pb	0.22	0.61	0.04	1.00
Zn	9.41	16.28	1.47	50
Cu	0.08	0.28	0.05	20

Metaller genellikle endüstriyel atık sular yoluyla ya da terk edilmiş madenlerden çevresel su kaynaklarına geçmektedir. Asidik koşullar altında ise bu metaller, çevre topraklarından sızarak sucul sistemlere taşınmaktadır. Balık fizyolojisi üzerine yapılan toksikolojik çalışmalarda en sık karşılaşılan metaller arasında bakır, çinko, kalay (özellikle metillenmiş formu), kadmiyum, cıva (her iki formu), krom, kurşun, nikel, arsenik ve alüminyum yer almaktadır. Bu metallerden kalay ve alüminyum dışındakiler, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (U.S. EPA) tarafından öncelikli kirleticiler listesine dahil edilmiştir.

2.2.1.2 Deterjanlar

Deterjanlar, içerdikleri hidrofilik gruplara bağlı olarak anyonik, katyonik ve noniyonik olmak üzere üç temel sınıfa ayrılmaktadır. Aniyonik deterjanlar suda çözündüklerinde negatif yüklü iyonlar oluştururken, katyonik deterjanlar pozitif yüklü yüzey aktif iyonlar meydana getirir; noniyonik deterjanlar ise suda iyonize olmayan bileşiklerdir (Berkün, 1984). Gerek evsel gerekse endüstriyel alanlarda yoğun olarak kullanılan bu maddelerin, çevreye zarar vermeden işlevlerini yerine getirebilmeleri için içeriklerindeki yüzey aktif bileşenlerin yüksek biyolojik bozunabilirliğe sahip olması önem arz etmektedir.

Deterjanlar, özellikle sucul yaşam açısından ciddi toksik riskler taşımaktadır. Solungaç hücrelerinde zedelenme, kalınlaşma, büyüme anomalileri ve kanama gibi fizyolojik hasarların yanı sıra, tuz ve su dengesinin bozulmasına da neden olabilmektedirler. Hatta, düşük konsantrasyonlarda uzun süreli maruziyetler dahi balıklarda ölümcül etkilere yol açabilmektedir. Sürekli ancak düşük seviyelerdeki

deterjan varlığı, metabolik fonksiyonlarda bozulmalara ve kuluçka sürecinin uzamasına neden olurken, aynı zamanda bu kirleticiler gıda zinciri aracılığıyla insanlara da taşınarak halk sağlığını tehdit edebilmektedir. Piyasada bulunan çok sayıdaki deterjan formülasyonu, içerdikleri kimyasal bileşenler aracılığıyla değişen derecelerde sucul organizmalar üzerinde toksik etki göstermektedir.

Son yıllarda deterjan formülasyonlarında fosfatın yerine geçen yeni bir bileşik olan nitrilotriasetik asit (NTA), çevresel etkileri bakımından önemli bir gelişmeyi temsil etmektedir. Fosfor, özellikle alglerin büyümesi için gerekli bir besin maddesi olduğundan, fosfat içeren deterjanlar sucul ortamlarda ötrofikasyonu (aşırı bitki ve alg çoğalması) teşvik etmektedir. Bu nedenle, deterjanlardaki fosfatın azaltılması ya da tamamen çıkarılması, ötrofikasyonun kontrol altına alınmasına katkı sağlayabilir ve bu durum, deterjan içeriklerinde değişiklik yapılmasını zorunlu kılmaktadır (Yaramaz, 1984).

Deterjanların atık sular aracılığıyla denizleri kirletmesi, bir dizi çevresel sorunun ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu kirleticilerin sucul canlılara etkileri arasında; toprak geçirgenliğinin değişmesi, köpük oluşumu nedeniyle mikroorganizmaların yayılması ve sulamada kullanılan bu suların bitki ve hayvanlara zarar vermesi, su arıtma işlemlerine olumsuz etkileri, fosfat katkı maddeleri nedeniyle suların yaşlanma sürecinin hızlanması ve su bitkileri ile diğer organizmaların yaşamını tehdit etmesi gibi sonuçlar yer almaktadır (Yaramaz, 1984).

Yüzey sularında bulunan anyonik yüzey aktif maddeler (AYAM) ve toplam fosfor miktarına göre sular; birinci sınıf (yüksek kaliteli su: 0.02 ppm fosfor ve 0.5 ppm AYAM), ikinci sınıf (az kirlenmiş su: 0.16 ppm fosfor ve 1 ppm AYAM), üçüncü sınıf (kirlenmiş su: 0.65 ppm fosfor ve 1.5 ppm AYAM) ve dördüncü sınıf (çok kirlenmiş su: >0.65 ppm fosfor ve >1.5 ppm AYAM) olmak üzere dört kalite kategorisine ayrılmaktadır (Yaramaz, 1984).

İzmir İç Körfezi'nde Kasım 1982 ile Şubat 1984 tarihleri arasında yapılan ölçümlerde, anyonik deterjan konsantrasyonu 0.34 ila 6.44 mg/l arasında tespit edilmiştir. Ancak Ocak 1989 - Kasım 1989 döneminde yapılan çalışmalarda bu değerlerin 0.032 ile 0.25 mg/l arasında değiştiği belirlenmiştir (Yaramaz, 1992). Bu düşüş, 1987 yılından itibaren deterjan üretiminde biyolojik parçalanabilirliği düşük olan DDB yerine, biyolojik parçalanabilirliği yüksek olan doğrusal alkilbenzen sülfonat (LAB) kullanımının

başlamasına ve ayrıca iyonik olmayan (noniyonik) yüzey aktif maddelerin tercih edilmesine bağlanmaktadır (Altay, 1990; Yaramaz, 1992).

2.2.1.3 Pestisitler

Su ekosistemleri açısından tüm pestisit türleri zararlı olmakla birlikte, özellikle su ortamlarına daha kolay karışabilme özellikleri nedeniyle insektisitler ve herbisitler daha büyük bir risk oluşturmaktadır. Bu iki pestisit grubu, sucul canlılar üzerinde doğrudan toksik etki gösterebilmekte ve ekosistem dengelerini bozabilmektedir.

Insektisitler genel olarak dört ana gruba ayrılmaktadır: organoklorin bileşikler, organofosfor bileşikler, karbamatlar ve bitkisel kökenli insektisitler. Organoklorin sınıfında yer alan DDT, aldrin, klordane, dieldrin, endrin, heptaklor, lindan, metoksiklor ve tokzafon gibi bileşikler, çevresel kalıcılıkları ve yüksek toksisiteleri ile dikkat çekmektedir. Bu özelliklerinden dolayı söz konusu bileşiklerin çoğu Amerika Birleşik Devletleri'nde yasaklanmış olsa da, dünya genelinde bazı ülkelerde hâlen yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Pestisitler, su yollarının ve su kenarlarının ilaçlanması, ilaçlanmış alanlardaki atıkların drenaj ve yağmur suları ile yıkanması, endüstriyel atıkların dökülmesi ve kanalizasyon gibi yollarla sulara karışarak, sonuç olarak su ekosisteminde bulunan organizmalar üzerinde zararlı etkilere yol açmaktadır. Pamuk, mısır, şeker kamışı, yağ bitkileri ve baklagiller gibi mahsullerde zararlı böceklerin kontrolünde kullanılan pestisitler, su ekosistemlerine yakın alanlarda bu ortama geçebilmektedir. Örneğin, bir göldeki çam tohumu bahçesinde, koza ve tohum böceklerini kontrol etmek amacıyla kullanılan insektisitlerin balıklarda kalıntı oluşturduğuna dair bir bulguya ulaşılmıştır (Bush vd., 1986).

Suya karışan pestisitlerin uzak mesafelere taşınabilme hareketliliği, suda çözünürlüklerine ve formülasyonlarına bağlıdır; suda çözünebilen pestisitler hızla yayılmakta, toz veya granül formülasyonlarında ise aktif maddeler suda askıda kalarak uzun süre etkilerini göstermektedir. Balıklar, solungaçları aracılığıyla bu maddeleri su ortamından absorbe edebilir veya bulaşan materyalleri besin olarak tüketebilir, bu da zehirlenmeye neden olabilir. Pestisitlerin balıklar üzerindeki etkileri, direkt öldürme etkisinin yanı sıra yumurtlama ve üremeyi engelleme gibi etkiler de gösterebilir. Ayrıca,

dokularda meydana gelen hasarlar balıkları aşırı derecede hassaslaştırır, mevsimsel sıcaklık değişimlerinden ve kısa süreli açlık koşullarından daha fazla etkilenmelerine yol açar. Yavru balıklar da aynı şekilde bu hassasiyeti gösterirler.

İlaçların sularda yayılma hızı, çevresel koşullar ve kimyasal yapılarıyla birlikte formülasyon şekillerine bağlı olarak değişkenlik gösterir. Bazı ilaçlar sularda hızla çözünürken, düşük çözünebilen bileşiklerin (örneğin, organik klorlar) emülsiyon formülasyonları suda hızla yayılabilir ve toksik etkilerini hızla gösterir. Suyu düşük seviyelerde karışmış pestisitlerin bile balıklarda zararlı etkiler yarattığı ve balıkların gelişimini ve üremesini olumsuz yönde etkilediği bilinmektedir. Pestisitlerin zararlı etkilerinden balıkları korumak için daha az toksik, hızlıca dekompoze olan (kalıcı etkiler bırakmayan) bileşiklerin kullanılması, toz yerine sıvı ve granül formülasyonlarının tercih edilmesi, yerli uygulama araçlarıyla yapılacak uygulamalara dikkat edilmesi gerekebilir.

Pestisitler, toprak yoluyla yeraltı sularına karışabilir, yağmurla yıkanarak su kaynaklarına taşınabilir veya fabrika atıkları ve kanalizasyon ile akarsulara ulaşarak su canlılarına zarar verebilir. Bu durum, balıkların ve su ekosistemindeki diğer canlıların kitlesel ölümlerine ve yaşam alanlarının değişmesine yol açar. Pestisitlerin balıklara olan zehirlilikleri konusunda yapılan araştırmalar sonucu pestisitler, balıklara zehirlilik derecelerine göre 5 farklı grupta sınıflandırılmaktadır.

Çizelge 2.2 Pestisitlerin balıklara olan zehirlilik derecelerine göre yapılan sınıflandırma (Öncüler, 1991; Toros ve Maden, 1991)

1. Çok Zehirli	Zehirli (devam)	Orta Der. Zehirli (devam)
Acrolein	Fenitrothion	Zineb
Benquinox	Folpet	Zinam
Crabophenothion	3. Orta Der. Zehirli	4. Tehlikeli
Fonofos	Molinate	Aldicarb
Phorate	Malathion	Dinocap
Pyrethrine	Methomyl	5. Az zehirli
TDE	Methoxychlor	Allylalkol
Toxaphen	Metham	Dichlorvos
Trifluralin	Phoxim	Dioxacarb
2. Zehirli	Phosmet	Dicamba
Azinhos ethyl	Pyrazophos	Formothion

2.2.1.4 Gübreler

Son yıllarda çevre kirliliğine neden olan faktörler arasında tarımsal faaliyetler de önemli bir yer tutmaktadır. Özellikle tarımın yoğun yapıldığı ülkelerde, tarımsal girdilerin aşırı kullanımı doğada olumsuz gelişmelere yol açmaktadır. Toprak, su ve bitki kirlenmesinin temel nedenleri arasında, tarımsal ürünlerin artırılmasında önemli iki girdi olan tarımsal mücadele ilaçları ve yapay kimyasal gübreler öne çıkmaktadır. Yapay gübreler, bitkilerin ihtiyaç duyduğu besin maddelerini içeren kimyasal bileşikler olup hem doğal yollarla hem de kimyasal yöntemlerle üretilebilirler. Bu gübrelerin toprağa eklenmesinin amacı, bitki besin maddelerinin kaybolmasını engelleyerek, bitki gelişimi ve kaliteli ürün elde etmek için gerekli koşulları sağlamaktır. Dünyadaki hızlı nüfus artışı göz önüne alındığında, gübreleme, gerekli besin üretim düzeyine ulaşmanın başlıca yolu olarak görülmektedir. Ancak, gübrelerin doğrudan kirlletici etkisi bulunmasa da çevre üzerinde olumsuz etkileri üç şekilde sıralanabilir:

- 1) Azotlu gübrelerin kullanımıyla toprak yıkamaları artmakta ve bu da sulara nitrat birikimine neden olmaktadır;
- 2) Fosforlu gübrelerin sularla taşınması sonucu içme suyu ve akarsularda fosfat seviyelerinin yükselmesi;
- 3) Aşırı gübre kullanımı, bitkilerde bazı maddelerin birikmesine yol açabilmektedir.

Topraklarda bulunan ve gübrelerle toprağa verilen fosfor, bitkiler tarafından alınarak ya da yıkanma yoluyla topraktan kaybolmaktadır. Fosfat iyonları toprakta oldukça hareketsiz olduğundan, alt tabakalara doğru sızan sularla yer altı sularına karışmaları nitrat iyonlarına göre çok daha azdır. Bu durum, özellikle fosfat iyonlarının toprakta kil, CaCO_3 ve FeAl oksitleri tarafından fiks edilmesi ile güçlenir, böylece fosfat iyonları yıkanmaya karşı korunmuş olur. Bu sebeple, toprak alt tabakalarına doğru sızan sulara fosfat iyonu konsantrasyonu oldukça düşüktür. Ancak fosfor daha çok toprağın üst tabakalarında yer aldığından, toprak aşınımı sonucu sularla taşınan kil ve silt tanecikleriyle birlikte fosfat iyonları akarsulara, göllere veya denizlere taşınabilir.

Bitkilerin gelişimini artırmak amacıyla kullanılan gübrelerin yıkanarak yüzey sularına ulaşması, alg gelişimini artırır ve bu süreç ötrofikasyon olarak adlandırılır. Ötrofikasyon, bir su kitlesinin, su hayatını besleyecek elementlerle zenginleştirilerek

kalitesinin bozulması anlamına gelir. Bu durum, özellikle göl ve haliç gibi su yataklarında, hızlı akan akarsulardan farklı olarak daha belirgin şekilde görülür. Ötrofikasyona yol açan başlıca besin maddeleri azot ve fosfor bileşikleridir.

Ötrofikasyon, doğal bir süreç olmakla birlikte, antropojenik faktörlerle hızlanabilir. Doğal ötrofikasyon, yağmur suyu, kullanılmayan arazilerden gelen yüzeysel sular, kayaların aşındırması ve bitki polenleri gibi faktörlerle gerçekleşebilir. Ancak, çoğunlukla insan aktiviteleri nedeniyle, arazi kullanımı, tarımsal gübre kullanımı, kanalizasyon ve endüstriyel atık suların su ortamına ulaşması gibi nedenlerle yapay olarak hızlanır.

2.2.2 Biyolojik Kirlilik

Toprak, hava ve su gibi doğal ortamların çeşitli mikroorganizmalarla kirlenmesi, mikrobiyal yapının bozulmasına yol açarak mikrobiyal kirlenme olarak adlandırılırken; bu ortamların mikroorganizmalarla biyolojik açıdan kirlenmesi ise biyolojik kirlenme olarak tanımlanır. Tarım arazilerinin kanalizasyon suları ile sulanması ya da bu suların akarsu, göl ve deniz gibi su kaynaklarına deşarj edilmesi sonucunda, atık sularda bulunan patojen mikroorganizmalar toprak, su ve hava ortamlarına taşınarak bu çevresel bileşenlerin mikrobiyolojik açıdan kirlenmesine neden olmaktadır. Biyolojik kirleticilere örnek olarak küf mantarları, bakteriler, virüsler, parazitler ve hayvan kaynaklı dışkı atıkları gösterilebilir.

2.2.3 Fiziksel Kirlilik

Fiziksel kirlenme, toprak, su ve hava gibi çevresel unsurların fiziksel özelliklerinin tamamının ya da bir bölümünün; insan, hayvan ve bitki sağlığını tehdit edecek şekilde bozulması durumudur. Fiziksel kirlilik, su kaynaklarında plastik, cam, metal gibi katı atıkların birikmesiyle meydana gelir. Bu tür atıklar, sucul ekosistemlerde yapısal bozulmalara neden olabilir, suyun doğal akışını engelleyebilir ve canlı yaşam alanlarını olumsuz yönde etkileyebilir.

2.2.4 Isı Kirliliği

Termal kirlilik, sanayi ve enerji üretim tesislerinde soğutma amacıyla kullanılan suyun ısınarak yeniden alıcı ortama verilmesi sonucunda ortaya çıkar. Bu durum, sucul ekosistemlerin sıcaklık dengesini bozarak, habitatların zarar görmesine ve bazı türlerin yok olmasına neden olabilir.

2.2.5 Su Döngüsü ve Kirliliğin Etkisi

Su, canlı yaşamı için vazgeçilmez bir unsur olup, doğadaki en temel kaynaklardan biridir. Dünya üzerindeki su döngüsü, gezegenin oluşumundan bu yana canlıların suya erişimini mümkün kılarak yaşamın sürdürülebilirliğini sağlamaktadır. Solunum, sindirim ve dolaşım gibi temel biyolojik işlevlerin sağlıklı bir şekilde gerçekleşebilmesi için suya ihtiyaç duyulmaktadır. Bu bağlamda, su döngüsü hem ekosistemlerin devamlılığında hem de su kaynaklarının günümüzde hâlen kullanılabilir olmasında belirleyici bir rol oynamaktadır.

Suyun doğal döngüsü, içilebilir su kaynaklarının devamlılığını sağlayarak canlı yaşamı için hayati bir rol üstlenir. Bu döngü sekteye uğradığında, su kaynaklarında azalma ve kirlenme görülebilir. Aynı zamanda, su döngüsü kirli suların doğal yollarla arıtılmasına katkı sağlar ve hem karasal hem de sucul canlıların temiz suya erişimini mümkün kılar. Tatlı ve tuzlu su ekosistemlerinde oksijen dengesini koruması açısından da büyük önem taşır.

Su döngüsünü etkileyen başlıca faktörler şunlardır:

- Atık suların arıtılmadan okyanuslara ve denizlere boşaltılması,
- Kentleşme nedeniyle ormanlık ve yeşil alanların azalması ile bu alanlarda meydana gelen yangınlar,
- Yeraltı su kaynaklarının aşırı ve yanlış kullanımı,
- Sanayileşme ve artan karbon ayak izi sonucunda ortaya çıkan hava kirliliği.

Hava kirliliği, doğal atmosfer sirkülasyonunu bozarak, yeryüzüne yağan yağmur, kar veya dolunun yerini asit yağmurlarına bırakmasına neden olur. Bu durum, su döngüsünün doğal aşamalarını olumsuz etkileyerek, döngünün işleyişinde bozulmalara yol açmaktadır.

2.3 Su Kirliliğine Yol Açan Nedenler

2.3.1 Endüstriyel Atıklar

Tehlikeli endüstriyel atıklar, içerdikleri inorganik ve organik zararlı bileşenler nedeniyle insan sağlığına, hayvan ve bitki yaşamına zarar verme potansiyeline sahip olup; toksik, karsinogenik, teratojenik, patojenik etkileriyle ekosistem üzerindeki biyolojik çeşitliliği tehdit ederler. Ayrıca bu atıklar yangıncılık, aşındırıcılık ve patlayıcılık gibi çevresel risk unsurlarını da taşımaktadır. Söz konusu atıklar arasında petrolle kontamine olmuş topraklar, çeşitli kimyasal çözeltiler (asidik, bazik), halojenli ve halojensiz organik çözücüler, boya ve galvanik tortular, pestisit kalıntıları, patlayıcılar ile zararlı maddeler içeren atık su ve gaz emisyonları yer almaktadır. Bu atıkların işlenmesi, yakılması veya bertaraf edilmesi sürecinde oluşan ikincil atıklar -örneğin tortular, çökelti, atık sular ve hava emisyonları da- yine çevresel boyutta toprak, su ve hava kirliliğine sebep olabilmektedir.

2.3.2 Tarım ve Tarımsal Alanlar

Tarım, kırsal nüfusun yaşamı için temel bir sektördür. 1960-1990 arasında üretimi artırmaya yönelik teknolojik gelişmeler ve kimyasal girdilerle tarımsal üretim yükselmiştir. Ancak 1990'lardan sonra, tarımsal faaliyetlerin yoğun su kullanımı nedeniyle su kirliliği önemli bir sorun haline gelmiştir. Bu dönemde çevreyi korumaya yönelik politikalar benimsenmiş, ancak modern tarımın artan yoğunluğu su ve toprak kaynaklarında bozulmalara yol açmıştır.

Tarımsal uygulamalarda kullanılan gübre ve sulama, tuzlanma ve besin maddelerinin yeraltı sularına sızması yoluyla yeraltı su kaynaklarını kirletmektedir. Tarımsal kirlilik, bitki hastalıklarıyla mücadelede kullanılan kimyasal ilaçlar, gübreler, erozyon, toprak işleme ve tarımsal atıkların neden olduğu katı ve sıvı kirlilikleri kapsamaktadır. İçme suyu kirliliği ise hayvancılık, otlatma, sulama, ekim ve hasat aşamalarında oluşan sedimentler, nitrat-fosfat gübreleri, bakteriler ve kimyasal maddelerden kaynaklanmaktadır. Kirlenme kaynakları doğrudan (fabrika ve kanalizasyon atıkları) ve dolaylı (tarımsal faaliyetler) olarak ikiye ayrılmaktadır.

Geçmişte çalışmalar daha çok doğrudan kirlenmeye odaklanırken, son yıllarda tarımsal kaynaklı kirlenmenin içme suyu havzalarının korunmasında önemi artmıştır.

2.3.3 Evsel Atıklar

Evsel atıklar, özellikle nüfusun yoğun olduğu şehir merkezlerinde, su kaynaklarının kirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Evsel atık sular; mutfak, banyo, çamaşırhane ve tuvaletlerden gelen, organik madde, deterjan, yağ, sabun, fosfat, azot ve çeşitli patojen mikroorganizmalar içeren kirleticileri barındırır. Bu atıkların yeterince arıtılmadan alıcı su ortamlarına verilmesi, yüzey ve yeraltı sularında oksijen azalmasına, ötrofikasyona, hastalık yapıcı mikroorganizmaların çoğalmasına ve ekosistem dengesinin bozulmasına neden olur. Ayrıca, fosfat ve nitrat gibi besin maddeleri, özellikle kapalı su havzalarında alg çoğalmasını tetikleyerek sudaki yaşamı tehdit eder.

2.3.4 Plastik ve Katı Atıklar

Plastiklerin içerdiği zararlı kimyasallar -örneğin bisfenol-A ve ftalatlar- zamanla suya sızarak toksik etkiler oluşturmakta, bu durum hem çevre hem de canlı sağlığı açısından ciddi tehditler doğurmaktadır. Deniz ve tatlı su ortamlarında biriken plastik atıklar, zamanla fiziksel parçalanmaya uğrayarak mikroplastiklere dönüşür ve suyun kalitesini olumsuz etkiler. Bu mikroplastikler, sucul canlılar tarafından besin sanılarak tüketildiğinde organizmalarda sindirim problemlerine yol açmakta ve besin zinciri aracılığıyla insan sağlığını da tehdit etmektedir. Ayrıca kentsel bölgelerde plastik atıkların yağmur suyu drenaj sistemleri aracılığıyla su kaynaklarına taşınması, bu kirliliğin yayılımını hızlandırmakta ve küresel ölçekte deniz kirliliğine katkı sağlamaktadır.

2.3.5 Maden ve İnşaat Faaliyetleri

Madencilik faaliyetleri, çevresel açıdan ciddi etkiler yaratarak özellikle yüzey ve yeraltı su kaynaklarının kirlenmesine neden olmaktadır. Cevher çıkarımı, işlenmesi ve

atıkların depolanması sırasında açığa çıkan ağır metaller (kurşun, civa, arsenik, kadmiyum vb.), asidik maden drenajı (AMD) yoluyla su kaynaklarına karışarak hem ekosistem sağlığını hem de insan sağlığını tehdit eder. Asidik maden drenajı, özellikle sülfürlü cevherlerin oksidasyonu sonucunda ortaya çıkar ve pH değerinin düşmesiyle birlikte metalleri çözerek suya taşır. Ayrıca madencilikten kaynaklanan ince tortular, süspansiyon halindeki katı maddeler ve kimyasal artıklar da su kalitesini düşürmekte ve sucul yaşam üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır. Plansız madencilik uygulamaları, çevresel yönetim eksiklikleri ve atık kontrolünün yetersizliği, su kirliliğinin boyutunu daha da artırmaktadır.

2.4 Nitroanilin Türevlerinin Çevresel Etkileri

Günümüzde hızlı şehirleşme ve sanayileşmenin bir sonucu olarak çevresel kirlilik türleri arasında öne çıkan su kirliliği, yalnızca ekosistemleri değil, aynı zamanda insan sağlığını da ciddi biçimde tehdit etmektedir. Su kaynaklarının kirlenmesinde başlıca etkenlerden biri, zararlı organik bileşikler sınıfına giren nitroanilin ve nitrofenol türevleri gibi toksik maddelerdir. Bu kimyasallar, endüstriyel faaliyetler sırasında çoğunlukla yeterli arıtma işleminden geçirilmeden doğal su kaynaklarına boşaltılmakta ve çevre üzerinde kalıcı etkiler bırakmaktadır.

Bu bağlamda, söz konusu kirleticilerin giderilmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Erken dönem çalışmalar, gözenekli malzemelerin çevresel uygulamalar için önemine dikkat çekmiştir (Herman vd., 1987). Bu yapılar, daha sonra özellikle mezo-gözenekli malzemeler olarak, kataliz ve adsorpsiyon süreçlerinde kullanılmıştır. Bu yapıların geçiş metallerine uygunluğu nedeniyle seçici oksidasyon ve ayırma uygulamalarında önemli olduğu vurgulanmıştır. Nitrofenollerin aminofenollere indirgenmesini sağlayan kimyasal indirgeme yöntemi ise yüksek etkinlik ve dönüşüm verimliliği nedeniyle en uygun teknik olarak tanımlanmıştır (Hou vd., 2023).

Gözenekli yapıların çevresel kullanım alanlarının çeşitliliği, yapılan çalışmalarla da desteklenmiştir. Özellikle adsorpsiyon yönteminin, bu tip organik kirleticilerin giderilmesinde kullanılabileceği gösterilmiştir. Bu alanda ilerleyen dönemde mikrobiyal parçalanma (Dieckmann vd., 1996) ve fotokatalitik parçalanma (Di Paola vd., 2003) gündeme getirilmiştir.

Sentez tekniklerine dayalı gelişmelerin sürdüğü bu dönemde, membran filtreleme (Sartor vd., 2008) ve elektrokoagülasyon yöntemleri önerilmiştir. Ancak bu tekniklerin maliyet ve verim açısından sınırlamaları bulunduğu, çevresel analizlerde ortaya konmuştur (Chiou vd., 1998).

Malzeme bilimi alanında yapılan çalışmalarda, karbon bazlı nanoyapıların (grafen, karbon nanotüp, karbon nanofiber) çevresel dayanıklılık ve katalitik aktivite açısından önemi vurgulanmıştır (Rodriguez vd., 1995; Goodall, 2013). Bu yapıların katalitik sistemlerde kullanımı, nitroanilin türevlerinin çevre dostu dönüşümlerinde etkili olmuştur.

Son olarak, kolloidal nanoparçacıkların indirgeme süreçlerinde kullanılmasıyla ilgili sınırlamalar, kararlılık eksikliği ve izlenebilirliğin düşük olması gibi sorunlara dikkat çekilerek tartışılmıştır (Dey vd., 2024). Bu bağlamda katı destekli metal nanokatalizörlerin kullanımı, kararlılığı artırması ve yeniden kullanılabilirliği sağlaması nedeniyle ön plana çıkmıştır.

2.5 Nanoteknoloji

Nanoteknoloji, 1 ila 100 nanometre aralığında boyutlara sahip malzemelerin tasarlanması, üretilmesi ve uygulanmasını kapsayan, görece yeni ancak etkisi hızla artan bir bilim dalıdır. Nano ölçekli yapıların yüzey/hacim oranının yüksek olması, kuantum etkilerine açık yapıları ve tepkimelerinin kolaylıkla ayarlanabilmesi, klasik mühendislik malzemelerinden ayrışmalarını sağlayan temel fizikokimyasal özelliklerdendir. Bu özellikler sayesinde nanoteknoloji, özellikle biyomühendislik alanında büyük bir potansiyel taşımaktadır.

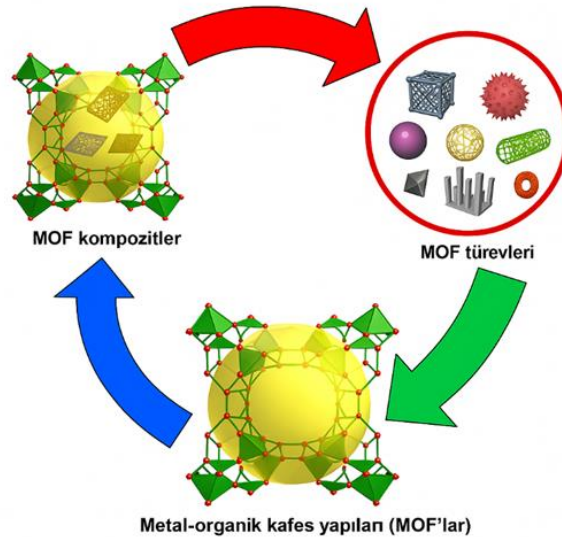
Nanoteknolojinin biyomühendislikteki en dikkat çekici uygulama alanlarından biri biyosensör teknolojileridir. Bu sistemlerde nano malzemeler, biyolojik belirteçlerin yüksek hassasiyetle tespiti amacıyla kullanılmaktadır. Karbon nanotüplerle modifiye edilmiş elektrot sistemlerini inceleyen bir çalışmada, bu yapıların glukoz, dopamin, NAD⁺, nitrik oksit gibi çeşitli biyomolekülleri ölçmede yüksek hassasiyet ve seçicilik sağladığı ortaya konmuştur (Balasubramanian ve Burghard, 2006). Aynı çalışmada, mevcut biyosensör teknolojilerinin sınırlamaları da kapsamlı biçimde ele alınmıştır.

Biyomühendislikte nanoteknolojinin bir diğer önemli uygulama alanı ise hedeflenmiş ilaç taşıma sistemleridir. Bu sistemlerde terapötik ajanlar, nano taşıyıcılar aracılığıyla hedeflenen dokulara yönlendirilerek sistemik yan etkiler azaltılmakta ve tedavi etkinliği artırılmaktadır. Lipozomların immün regülatör bileşenlerin hedef bölgelere taşınmasında kullanıldığı bir çalışmada, bu taşıyıcıların etkinliği ortaya konmuştur (Smith vd., 2013). Lipozomların hem hidrofilik hem de hidrofobik bileşikleri kapsülleyebilme yetenekleri ve biyouyumlulukları, bu sistemlerin tercih edilmesinde önemli rol oynamaktadır.

Sonuç olarak, nanoteknoloji ile biyomühendisliğin kesişiminde geliştirilen bu yenilikçi yaklaşımlar, özellikle tanı, tedavi ve teranostik alanlarında yeni uygulamaların önünü açmıştır. Nano yapıların özelleştirilebilirliği ve biyolojik hedeflere yönlendirilebilirliği, bu teknolojiyi çağdaş tıpta vazgeçilmez bir araç haline getirmiştir.

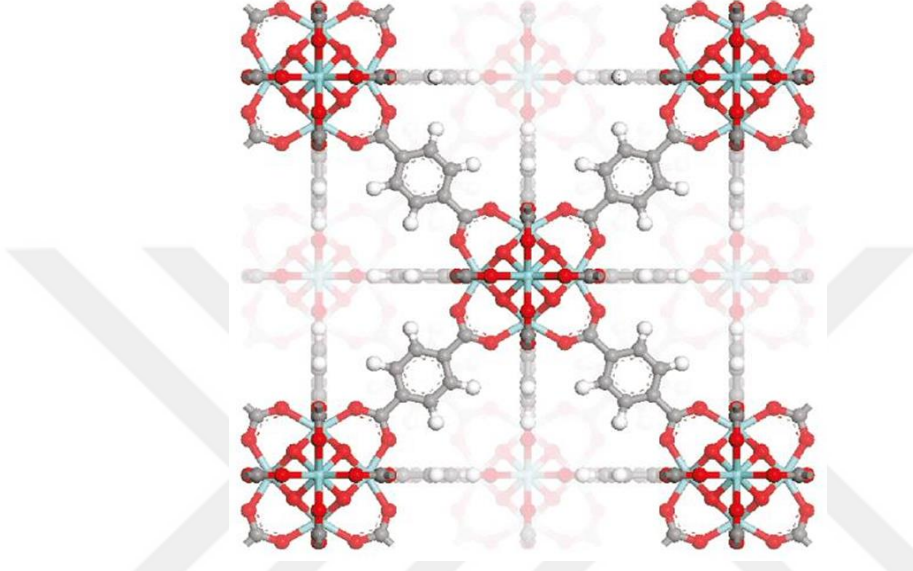
2.6 Metal Organik Çerçeveler (MOF)

Metal-organik çerçeveler (MOF'lar), metal iyonları veya kümelerinin organik ligandlarla koordinasyonu sonucu oluşan, yüksek düzeyde düzenli ve kristal yapıya sahip gözenekli malzemelerdir. Bu yapılar, yüksek yüzey alanı, ayarlanabilir gözenek boyutları ve kimyasal işlevsellikleri sayesinde çeşitli uygulama alanlarında dikkat çekmektedir.

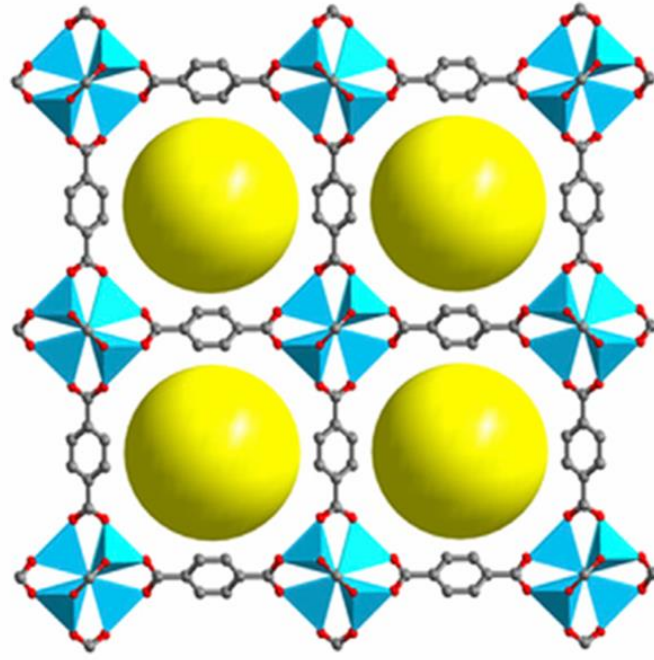


Şekil 2.1 MOF yapıları şematik gösterimi

MOF'ların temel yapı taşları, genellikle metal iyonları veya kümelerinden oluşan standart yapı birimleri (SBU'lar) ve organik ligandlardır. Bu bileşenlerin kombinasyonu, gözenekli bir çerçevenin oluşumunu sağlar. MOF'ların yüzey alanlarının yüksek olması ve özelliklerinin istenilen etkiye göre tasarlanabilmesi, bu malzemelerin geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılmasına olanak tanır.



Şekil 2.2 UiO-66'nın BDC organik ligandı ile gösterimi, her bir küme bir adet SBU'ya denktir (Kandiah vd., 2010)



Şekil 2.3 MOF-5'in şematik gösterimi (Wang, 2017)

2.6.1 MOF'ların Özellikleri

Metal-organik çerçeveler (MOF'lar), metal düğümler ile organik ligandların tekrarlı koordinasyonları sonucunda meydana gelen kristal yapılı, yüksek poroziteye sahip hibrit malzemelerdir. MOF'ların en ayırt edici özelliklerinden biri, bu koordinasyon düzeniyle elde edilen düzgün dizilmiş gözenekli yapıdır. Bu yapı, yalnızca yüksek yüzey alanı sağlamaz; aynı zamanda fonksiyonel gruplar eklenerek yapı üzerinde istenilen düzenlemelerin yapılmasına da olanak tanır.

MOF'ların çok yönlü kullanım potansiyeline dair en erken dönem değerlendirmelerden biri yapılmış ve gözenek mühendisliği ile MOF'ların enerji, çevre ve sensör teknolojileri gibi farklı alanlarda işlevselleştirilebileceği belirtilmiştir (Wang vd., 2017).

MOF'ların gaz depolama uygulamalarına katkısını inceleyen bir çalışmada, yüksek yüzey alanı sayesinde hidrojen, metan ve karbondioksit gibi gazların etkili biçimde adsorbe edilebildiği ve bu özellik sayesinde bu yapıların gaz depolama teknolojilerinde öne çıktığı ifade edilmiştir.

MOF'ların katalitik uygulamalardaki potansiyeline odaklanan bir çalışmada ise, bu yapıların Lewis asidik ve bazik merkezleri bir arada taşıyabilmesi sayesinde heterojen kataliz süreçlerinde yüksek etkinlik sergilediği vurgulanmıştır (Dhakshinamoorthy vd., 2017). Gözeneklerin erişilebilirliği, aktif bölgelerin tepkimelere açık olmasını sağlayarak reaksiyon verimliliğini artırmaktadır.

MOF'ların moleküler ayırma süreçlerindeki rolü detaylı biçimde incelenmiş; yüksek seçicilikle geçirgenlik sağlayabilen bu yapıların, özellikle kimyasal endüstri ve çevresel arıtma teknolojilerinde etkin çözümler sunduğu belirtilmiştir (Freund, 2021).

MOF'ların biyomedikal ve çevresel uygulamalardaki fonksiyonel kullanımları da kapsamlı biçimde ele alınmıştır. Bu bağlamda, toksik metallerin uzaklaştırılması, ilaç taşıma ve kontrollü salım sistemleri gibi alanlarda MOF'ların sağladığı çevresel ve biyolojik avantajlara dikkat çekilmiştir (Musarurwa ve Tavengwa, 2022).

2.6.2 MOF'ların Üretim Yöntemleri

Metal-organik çerçeveler (MOF'lar), sahip oldukları yüksek yüzey alanı, düzenli gözenekli yapı ve çok yönlü işlevsellik gibi üstün özellikleriyle dikkat çeken kristal malzemelerdir. Bu özellikler büyük ölçüde uygulanan sentez yöntemlerine bağlıdır. MOF'ların üretimi, klasik nanopartikül sentez teknikleriyle benzerlik gösterse de, içerdiği hibrit yapı nedeniyle özgün yöntemlerle de geliştirilmektedir.

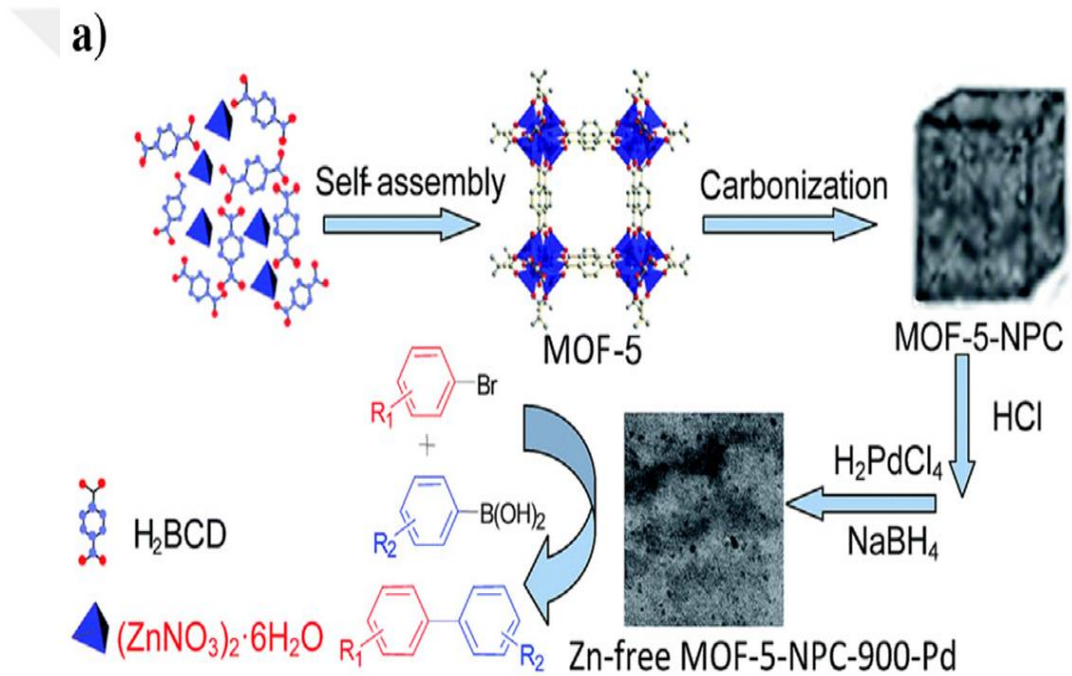
İlk olarak, mekanokimyasal yöntem, çevre dostu ve çözücü kullanmayan bir teknik olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntemde, metal iyonları ile organik ligandların öğütülerek doğrudan reaksiyona girdiği ve yüksek verimlilikle MOF elde edildiği rapor edilmiştir (Klimakow vd., 2010). Bu yöntem, sürdürülebilirlik ve basitlik açısından tercih edilmektedir.

En sık kullanılan yöntemlerden biri olan solvothermal sentez, metal düğümlerin ve organik ligandların yüksek sıcaklık ve basınç altında çözücü ortamında reaksiyona girmesiyle gerçekleştirilir. Eğer çözücü su ise, yöntem hidrotermal adını alır. Bu yöntemin, geniş bir MOF yelpazesine olanak tanıdığı ve sentez sonrası saflaştırmanın önem arz ettiği vurgulanmıştır (Lu vd., 2013).

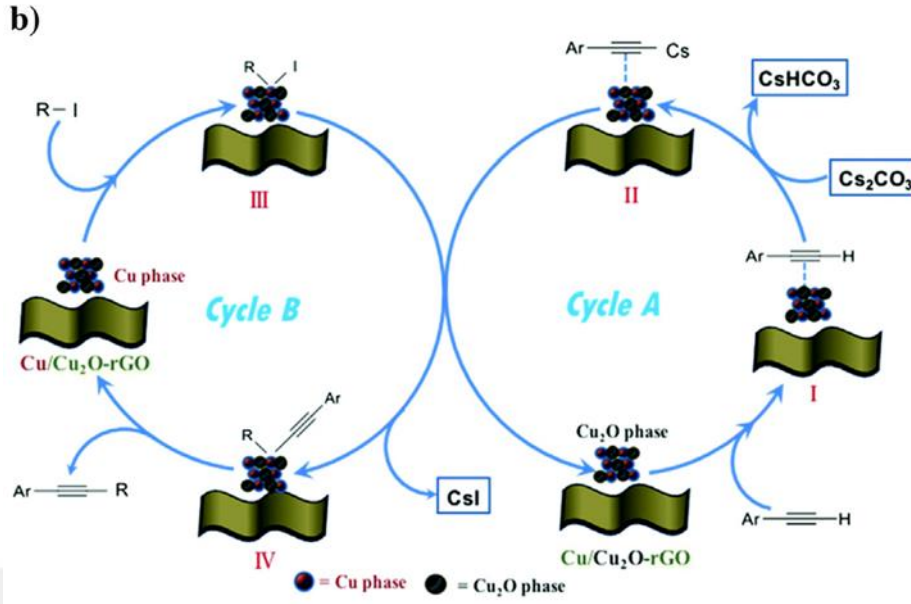
Daha ileri bir teknoloji olan gaz fazlı sentez yöntemleri (MOCVD ve ALD gibi), MOF'ların gaz fazında üretilmesini mümkün kılar. Bu teknik, özellikle ince film kaplama

ve mikroelektronik alanlarında büyük avantaj sağlamaktadır. Bu yöntemin MOF üretiminde homojenlik ve yüzey kontrolü sağladığı belirtilmiştir (Lausund ve Nilsen, 2016).

MOF sentezinin ardından gelen süreçlerden biri de sentez sonrası modifikasyon (PSM) olarak adlandırılır. Bu işlemle MOF'lara yeni fonksiyonlar kazandırılabilir veya mevcut özellikleri geliştirilebilir. PSM yöntemlerinin, MOF'ların kimyasal stabilitesini ve uygulama potansiyelini artırmada etkili olduğu gösterilmiştir (Kalaj ve Cohen, 2020). Ayrıca, MOF'ların çevre teknolojileri ve biyomedikal uygulamalarda daha etkin kullanılabilmesi için PSM'nin sunduğu yenilikler detaylandırılmıştır (Mandal vd., 2021).



Şekil 2.4 Suzuki–Miyaura bağlama reaksiyonu için MOF-5'ten türetilmiş Zn içermeyen MOF-5-NPC-900-Pd'nin sentez prosedürü



Şekil 2.5 Cu-BTC MOF'tan türetilen Cu/Cu₂O-rGO tarafından katalizlenen Sonogashira bağlama reaksiyonunun önerilen mekanizması (Konnerth, 2020)

2.6.3 MOF'ların Üstünlükleri

Metal-organik çerçeveler (MOF'lar), sahip oldukları özel yapısal ve kimyasal özellikler sayesinde, modern malzeme biliminde önemli bir yere sahiptir. MOF'ların diğer nanoparçacıklara göre üstünlükleri, belirli uygulamalara göre şekillenmekle birlikte; gözenek mimarilerinin tasarlanabilirliği, yüzey alanlarının büyüklüğü, bileşenlerinin çeşitliliği, katalitik potansiyelleri ve fonksiyonelleştirilebilme kapasiteleri gibi pek çok yönü içermektedir.

Bu alandaki öncü çalışmalardan biri, MOF'ların olağanüstü yüzey alanları ile spesifik gözenek yapılarının, gaz depolama ve ayırma gibi uygulamalarda önemli avantajlar sağladığını ortaya koymuştur (Yaghi vd., 2003). Ardından yapılan bir diğer çalışmada, MOF'ların yapısal esnekliği ve fonksiyonel çeşitliliği sayesinde ilaç taşıma ve katalitik süreçlerde özelleştirilebilir malzemeler olarak kullanılabileceği vurgulanmıştır (Kitagawa vd., 2004).

MOF'ların metal düğümleri etrafındaki elektronlara doymamış bölgelerin katalitik aktiviteyi artırdığı, bu yapıların heterojen katalizde aktif bileşenler olarak görev yapabileceği ifade edilmiştir (Lee vd., 2009). Bu yönüyle MOF'lar, klasik

nanoparçacıkların çoğunun sağlayamadığı bir reaksiyon kontrolü ve yüzey etkileşimi sunmaktadır.

Yüksek poroziteleri ile MOF'ların gaz adsorpsiyonu, depolama ve ayırma gibi uygulamalarda ideal malzemeler olduğu detaylandırılmış ve yapısal parametrelerinin istenilen uygulamaya göre ayarlanabilirliği pekiştirilmiştir (Furukawa vd., 2013a).

MOF'ların fonksiyonlarının artırılması amacıyla uygulanan sentez sonrası modifikasyon (post-synthetic modification – PSM) teknikleriyle bu yapılara yeni işlevler kazandırılabilen veya mevcut özellikleri geliştirilebilmektedir. Bu yöntem, klasik nanoparçacıklarda oldukça sınırlı ve zor bir süreçtir (Cohen, 2017).

Daha yakın dönem bir çalışmada, MOF'ların gözenek boyutlarının ve fonksiyonelliklerinin hassas kontrolü ile uygulama özgüllüğü sağlanabildiği ortaya konmuştur. Bu durum, MOF'ların diğer nanoyapılara göre spesifik amaçlar için daha kolay optimize edilebilmesini mümkün kılmaktadır (Farboudi vd., 2020).

Sonuç olarak, kuantum noktaları, lipozomlar ve karbon nanotüpler gibi diğer nanoyapılar kendi alanlarında avantajlar taşısalar da, MOF'ların sunduğu çok yönlülük, özelleştirilebilirlik ve uygulama esnekliği, onları birçok alanda daha tercih edilir hale getirmektedir. Bu üstünlük, yalnızca yapısal değil; aynı zamanda işlevsel ve uygulama bazlı avantajlarla da desteklenmektedir.

2.6.4 MOF'ların Kullanım Alanları

MOF'lar (Metal-Organik İskeletler), hemen hemen her alanda uygulanabilme potansiyeli taşımaktadır. Yüksek yüzey alanları ve ayarlanabilir gözenekleri onları hidrojen, metan, karbondioksit ve nitrik oksit gibi gazların adsorpsiyonu ve bu gazların depolanması için uygun hale getirmektedir (Alezi vd., 2015). Elektronik özellikleri de diğer özellikleri gibi ayarlanabilir olduğundan sensör yapımında, ışık yayan diyot yapımında ve alan etkili transistörler dahil olmak üzere elektronik ve fotonik cihazlar ile teknolojilerde potansiyel barındırmaktadırlar (Wang vd., 2018).

Adsorbe etme yeteneklerinden dolayı aynı zamanda ayırma işlemlerinde de kullanılabilirler (Zhao vd., 2018). Bu ayırma işlemlerine ağır metallerin, organik kirleticilerin ve diğer kirleticilerin çevreden ayrıştırılmaları örnek verilebilmekte olup, bu çalışmaların ekolojik anlamda yüksek önem arz ettiği bilinmektedir (Ma vd., 2019). Metal

düğümlelerinde koordineli olarak elektronlara doymamış bölgelerin varlığından dolayı ise katalitik aktivite gösterebilmektedirler. Organik çevrimler ve endüstriyel işlemler de dahil olmak üzere çeşitli katalitik reaksiyonlarda kullanılabilmektedirler (Konnerth vd., 2020).

Gözenekli yapıları MOF'ları ilaç kapsülleme ve kontrollü salım çalışmaları için uygun adaylar haline getirmektedir. MOF'lar, yüksek yükleme kapasitesinin yanı sıra hassas bileşikleri koruma yetenekleri göstererek ilaç taşıma sistemleri olarak görev yapabilmektedirler (Li vd., 2020). MOF'ların ışık ile etkileşimi sayesinde algılama ve tespit uygulamalarında da kullanılabilmektedirler. Gazların, iyonların veya belirli moleküllerin nano düzeydeki eser miktarlarını bile tespit edebilmektedirler (Zorlu, Becerril-Castro, vd., 2023).

2.6.5 MOF Çeşitleri

Metal-Organik İskeletler (MOF'lar), bileşenlerine, yapısal özelliklerine ve fonksiyonlarına göre sınıflandırılabilen geniş bir malzeme grubudur. Bu sınıflar, hem yapısal hem de uygulamaya dönük farklılıklarıyla bilimsel literatürde öne çıkmaktadır.

UiO Tipi MOF'lar, ilk olarak Oslo Üniversitesi'nde geliştirilmiş ve bu nedenle "UiO" (University of Oslo) ismini almıştır. Zirkonyum metal düğümleri ve karboksilat bazlı ligandların koordinasyonu ile oluşurlar (Cavka vd., 2008). Bu yapılar, yüksek ısı ve kimyasal stabiliteleri ile dikkat çeker. UiO-66, bu sınıfın en çok çalışılan örneğidir. $Zr_6O_4(OH)_4$ kümeleri ve 1,4-benzendikarboksilat (BDC) ligandlarından oluşan üç boyutlu yapısı, geniş yüzey alanı ve gözenekliliği ile gaz adsorpsiyonu ve kataliz uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Lee vd., 2009; Horcajada vd., 2010).

IRMOF'lar (İzoretiküler MOF'lar), aynı kristal topolojiyi paylaşan ancak farklı metal-ligand kombinasyonları içeren MOF'lardır. Bu grubun prototipi MOF-5, çinko iyonları ve BDC ligandları ile oluşturulmuştur ve genellikle IRMOF-1 olarak da adlandırılır. IRMOF-1'in yüksek porozitesi ve adsorpsiyon özellikleri birçok gaz ayırma ve depolama çalışmasında değerlendirilmiştir (Bahr vd., 2007; Greathouse vd., 2009; Hicks vd., 2012).

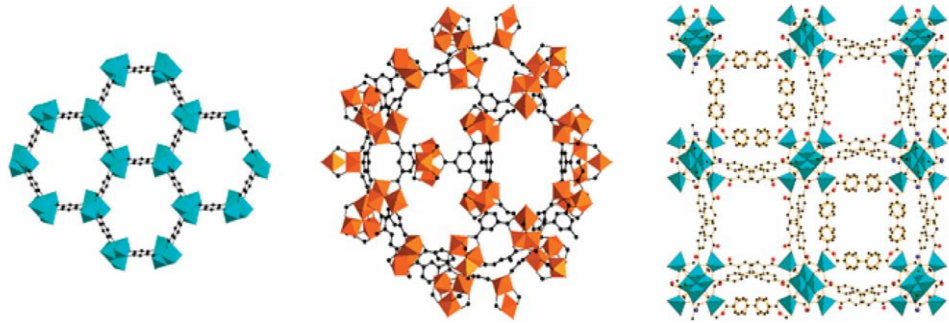
ZIF'ler (Zeolitik İmidazolat Çerçevesi), zeolit benzeri topolojilere sahip bir MOF alt sınıfıdır. Metal iyonlarının imidazolat ligandlarla koordinasyonu sonucu

oluşurlar. ZIF-8, çinko iyonları ve 2-metilimidazol ligandları ile oluşturulmuş olup gaz adsorpsiyonu ve ayırma işlemlerinde sıkça kullanılmaktadır (Song vd., 2012).

PCP'ler (Gözenekli Koordinasyon Polimerleri) ise geniş bir çerçeve sunar. Bu sınıfa dahil olan HKUST-1, bakır düğümleri ve 1,3,5-benzentrikarboksilat ligandlarıyla oluşturulmuştur. HKUST-1, özellikle gaz depolama ve ayırma uygulamalarıyla bilinir (Foo vd., 2014).

MIL Tipi MOF'lar (Materials of Institut Lavoisier), genellikle metal kümeleri ile karboksilat bazlı ligandların etkileşiminden oluşur. MIL-100(Fe), bu sınıfın en bilinen üyelerindendir ve demir kümeleri ile trimesik asit ligandlarından oluşur. Yüksek stabilitesi sayesinde çevresel uygulamalarda ve biyomedikal alanlarda değerlendirilmektedir (Zhao vd., 2014; Benoit vd., 2018).

UiO-66'nın biyomedikal uygulamaları zamanla daha ayrıntılı çalışılmıştır. Örneğin, zirkonyum düğümlerinde koordinatif olarak doymamış bölgelerin varlığı nedeniyle katalitik reaksiyonlarda aktif rol alabilmekte, büyük gözenek yapısı sayesinde ise ilaç enkapsülasyonu ve salımı için ideal bir yapı sunmaktadır (Luu vd., 2015; Dhakshinamoorthy vd., 2017; Pourmadadi vd., 2023).



Şekil 2.6 Biyolojik uygulamalar için harici bağlayıcılar temelinde tasarlanmış bazı güncel MOF'ların (Metal Organik İskeletler) yapılarının görünümü

Son olarak, güncel çalışmalar MIL tipi MOF'ların biyomedikal ve enerji depolama sistemlerindeki yeni uygulamalarına odaklanmaktadır. Bu MOF'lar, kanser tedavisinde ilaç salımı, lityum-iyon pillerde yeniden şarj edilebilirlik gibi alanlarda dikkat çekmektedir (Xiao vd., 2023; Sun vd., 2024).

2.7 Metal Hidrürler

Hidrojenin güvenli ve verimli şekilde depolanması, özellikle ulaşım sektöründe ve mobil enerji uygulamalarında öncelikli bir gerekliliktir. Metal hidrürler, gaz ve sıvı fazlardaki hidrojen depolama yöntemlerine göre daha yüksek hacimsel yoğunluk sunmaları ve güvenlik avantajlarıyla ön plana çıkmaktadır. Magnezyum hidrür (MgH_2), 6.5 H atom/cm^3 hidrojen yoğunluğu ile sıvılaştırılmış hidrojenin (4.2 H atom/cm^3) ve gaz halindeki hidrojenin (0.99 H atom/cm^3) oldukça önünde yer alır. Bu hacimsel verimlilik, taşıtlarda sınırlı depolama alanına sahip uygulamalar için önemli bir avantaj sağlar (DeLand, 1984).

Magnezyum ve magnezyum esaslı alaşımlar hem düşük maliyetli olmaları hem de yüksek hidrojen depolama kapasitelerine sahip olmaları nedeniyle hidrojen depolamada sıklıkla tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra intermetalik bileşikler, özellikle magnezyum içeren türleri, yüksek sıcaklık hidrürleri sınıfına girer. Bu grup, düşük sıcaklıkta çalışan sistemlere göre daha fazla hidrojen depolama kapasitesine sahiptir ve maliyet açısından da avantaj sunar (Grochala ve Edwards, 2004).

Metal hidrürlerin önemli bir üstünlüğü de, gaz ve sıvı fazlara kıyasla hacim başına daha fazla hidrojen depolama imkânı sunmalarıdır. Özellikle taşıtlarda kullanılacak sistemlerde bu durum hem verimlilik hem de güvenlik açısından tercih sebebidir. Katı fazda gerçekleşen depolama, gaz ve sıvı sistemlere göre daha az risk taşır (Sakintuna vd., 2007).

Bununla birlikte, metal hidrür sistemlerinin bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Özellikle yüksek sıcaklıklarda hidrojen salınımı sırasında hava ve oksijenle yüksek reaktivite göstermeleri, desorpsiyon süreçlerinin yavaş olması ve çevresel etkilere karşı yapısal kararlılığın korunmasının zor olması gibi sınırlayıcı faktörler söz konusudur. Ayrıca hidrürlerin taşınması ve depolanması sırasında fiziksel yapılarının bozulmaması, kütle kaybı yaşanmaması ve higroskopik davranışlarının minimumda olması büyük önem arz etmektedir (Kantürk Figen, 2011).

Kompleks hidrürler de yüksek hidrojen içeriği sayesinde dikkat çekmektedir. Özellikle alanatlar ve bor hidrürler gibi bileşikler, yapılarındaki hidrojeni kolayca serbest bırakabilmeleri ve düşük molar kütleleri sayesinde potansiyel uygulama alanlarına sahiptir. Yapısında bor bulunan kompleks hidrürler, sıvı ortamda kullanım kolaylığı

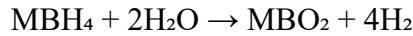
sunmaları ve hidroliz sürecinde sudan da hidrojen elde edilmesi sayesinde toplamda %37'ye kadar çıkan bir hidrojen verimine ulaşabilmektedir. Ancak bu sistemlerin kullanımı, çoğunlukla termodinamik ve kinetik sınırlamalardan dolayı sınırlıdır (DeLand, 1984).

2.7.1 Metal Bor Hidrürlerin Üretimi

Metal bor hidrürler; elementel bor, bor oksitleri ve çeşitli bor türevi bileşiklerden sentezlenebilen, hidrojen üretiminde önemli potansiyele sahip bileşiklerdir. Türkiye, zengin bor rezervlerine sahip olması nedeniyle bu alanda stratejik bir avantaja sahiptir. Özellikle bor oksitlerin doğal olarak bol miktarda bulunması, yerli kaynaklardan metal bor hidrür üretimini mümkün kılmaktadır.

Metal bor hidrürler, yüksek hidrojen içeriğine sahip olmalarının yanı sıra, hidrojenin doğrudan ve verimli şekilde açığa çıkarılmasını sağlayarak çevre dostu enerji çözümleri arasında öne çıkmaktadır. Bu bileşikler, hidrojenin sıvılaştırılması veya yüksek basınç altında sıkıştırılması gibi ek işlem gereksinimleri olmadan saf hidrojen üretebilme yeteneğine sahiptir.

Tipik bir hidrojen üretim süreci, alkali bir bor hidrür çözeltisinin hazırlanmasını takiben, bu çözeltinin bir metal katalizör yardımıyla reaksiyon odasından geçirilmesiyle gerçekleştirilmektedir. Süreç sonucunda, borat türevli bir bileşik (örneğin metaborat) oluşurken, aynı zamanda moleküler hidrojen gazı serbest bırakılmaktadır. Bu reaksiyon genel olarak şu şekilde ifade edilmektedir:



Bu yönüyle metal bor hidrürler hem taşınabilir enerji sistemleri hem de çevreci hidrojen üretim teknolojileri için büyük bir potansiyel taşımaktadır (Ertürk, 2023).

Metal bor hidrürlerin su ile reaksiyonu sonucunda açığa çıkan ürün, genellikle suda çözünebilen metal metaborat bileşikleridir. Bu metaboratlar, sadece tepkime son ürünleri olmakla kalmaz, aynı zamanda yeniden metal bor hidrür sentezi için başlangıç maddesi olarak değerlendirilebilir. Bu bağlamda, geri dönüştürülebilir özellikleriyle dikkat çekerler.

Bilen ve Gürü tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, bu geri dönüşüm potansiyelinden yararlanılarak metal bor hidrürlerin sentezi ve hidrojen geri kazanımı üzerine odaklanılmıştır. Çalışmada, çeşitli tuzlar magnezyum hidrür (MgH_2) ile birlikte yüksek enerjili speks tipi öğütücülerde mekanokimyasal olarak işlenmiş, ardından uygun bir çözücü olan etilen diamin kullanılarak çözünmüş ve saflaştırılmıştır. Bu işlem sonucunda elde edilen ürünlerden metal bor hidrürler sentezlenmiş ve tepkime sürecinde açığa çıkan hidrojenin geri kazanımı sağlanmıştır (Bilen vd., 2013).

Bu yöntem hem hidrojen üretim verimliliğini artırmakta hem de reaksiyon ürünlerinin yeniden kullanımına olanak tanıyarak sürdürülebilir bir sistem oluşturmaktadır.

Metal bor hidrürlerden hidrojen elde etmek için iki temel yöntem mevcuttur: termal bozunma ve katalitik desorpsiyon. Termal bozunma yöntemi, yüksek sıcaklık gerektirmesi ve düşük hidrojen verimi nedeniyle sınırlı kullanıma sahiptir. Özellikle bu yöntemde depolama ortamındaki hidrojenin yalnızca %10'u kullanılabilirken, bazı durumlarda verim %1 seviyelerine kadar düşmektedir. Ayrıca, gerekli sıcaklıkların kullanılan malzemenin erime noktasını aşabilmesi termal bozunmayı pratik açıdan zorlaştırmaktadır. Ancak bu soruna yönelik olarak bazı özel katkı maddeleri ile termal bozunma sıcaklığı yaklaşık 150 K azaltılabilmektedir (Cho ve Kwon, 2007; Peña-Alonso vd., 2007).

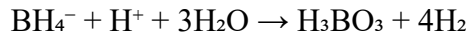
Bu sınırlamalara karşılık katalitik desorpsiyon yöntemi, daha düşük sıcaklıkta çalışabilmesi ve yüksek hidrojen verimiyle daha çok tercih edilmektedir. Özellikle bor hidrür bileşiğinden salınan hidrojenin yanında, reaksiyona katılan sudan da hidrojen elde edilmesi nedeniyle, teorik olarak bileşiğin içerdiği hidrojenin iki katı kadar hidrojen üretimi mümkün olmaktadır (Çakanyıldırım ve Gürü, 2009).

Katalitik yöntemlerle hidrojen üretimi, bu enerji kaynağının pratikte kullanılabilirliğini artıran önemli bir faktördür. Etkili bir hidrojen depolama sisteminin sahip olması gereken temel özellikler arasında düşük moleküler ağırlık ve en az %9 kütlece hidrojen içeriği yer almaktadır (Keaton vd., 2007).

Sodyum bor hidrürün katalitik dehidrojenasyon reaksiyonlarında, hidrojen salınım hızını kontrol edebilmek amacıyla çözeltiye sodyum hidroksit ($NaOH$) eklenmektedir. Literatürde, $NaOH$ derişiminin tepkime kinetiğine etkisi detaylı şekilde incelenmiştir. Düşük $NaOH$ derişimlerinde hidrojen üretim hızı artarken, %15'e

ulaşıldığında hızda düşüş gözlenmektedir. Bu nedenle optimal derişimin %3–5 aralığında olması ve pH'ın 12–14 arasında tutulması önerilmektedir.

Dehidrojenasyon reaksiyonlarında hidrojen üretim hızını etkileyen önemli parametrelerden biri de çözeltideki bor hidrür iyonu (BH_4^-) derişimidir. BH_4^- iyonunun dehidrojenasyon davranışlarını incelemek amacıyla kobalt (Co) ve nikel (Ni) içeren heterojen katalizörler kullanılmıştır (Kaufman ve Sen, 1985). Bu sürece ilişkin reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Literatürde, katalitik dehidrojenasyon süreçlerinde iki temel parametre ön plana çıkmaktadır: reaktan türlerin katalizör yüzeyine adsorpsiyonu ve BH_4^- iyonlarının katalizör yüzeyiyle etkileşimi. Metalik katalizörler, bu süreçte elektronlarını su moleküllerine transfer ederek hidrojen üretimini teşvik etmektedir. Sodyum bor hidrürün (NaBH_4) dehidrojenasyon reaksiyonu sonucunda teorik olarak %10.8 oranında hidrojen açığa çıkmakta olup, elde edilen hidrojenin yaklaşık yarısının reaksiyon ortamındaki sudan kaynaklandığı bildirilmektedir (Liu ve Li, 2009).

2.7.2 Hidrojen Taşıyıcısı Sodyum Bor Hidrür

NaBH_4 kimyasal formülüne ve 16940-66-2 CAS numarasına sahip olan sodyum bor hidrür, sodyum tetrahidroborat olarak da bilinmektedir. Genellikle beyaz renkli, toz veya granül formda bulunan bu bileşik, alkali metal bor hidrürleri arasında en kararlı olanıdır. Higroskopik yapısı nedeniyle nemli ortamda yavaş bir şekilde reaksiyona girerken, kuru havada stabil bir yapı sergilemektedir. Yapısındaki hidrojen, su ile temas ettiğinde serbest hale geçerek hidrojen gazı üretimine katkı sağlar (Schlesinger ve Brown, 1950).

Yüksek hidrojen içeriği nedeniyle sodyum bor hidrür (NaBH_4), hidrojen depolama malzemesi arayışlarında dikkat çeken bir aday haline gelmiştir. %10.8 oranındaki teorik hidrojen kapasitesiyle, pek çok alternatif depolama materyaline kıyasla üstün bir potansiyel sunmaktadır (Schlesinger vd., 1953; Amendola vd., 2000; Kim vd., 2004).

2.8 Katalizörler

2.8.1 Katalizörlerin Genel Özellikleri

Katalizörler, tepkimenin stokiyometrisine dahil olmamakla birlikte, reaksiyon hızını artırma veya azaltma yeteneğine sahip maddeler olarak tanımlanır. Tepkimeyi belirli bir ürün yönünde yönlendirebilir ve aynı zamanda istenmeyen yan reaksiyonları engelleyerek seçiciliği artırabilir (Gates, 1991).

Genel tanımıyla katalizör, kimyasal bir reaksiyonu başlatan, reaksiyon sürecinde değişmeden kalan ve reaksiyonun dönüşüm kinetiğini etkileyen bir bileşiktir. Bu etki, katalizörün reaktanlarla geçici bağlar kurmasıyla gerçekleşir; ancak tepkimenin denge konumu üzerinde önemli bir etkisi bulunmamaktadır (Gates, 1991).

Katalizörler, endüstriyel üretimde verimliliği artırma ve enerji tasarrufu sağlama gibi avantajlar sunar. Kimya sanayisinde yaygın biçimde kullanılan bu maddeler, yüksek seçicilikle verimi artırırken hammadde tüketimini azaltarak çevresel ve ekonomik faydalar sağlar. Etkin bir katalizör; yüksek aktivite, iyi seçicilik ve uzun kullanım ömrü gibi özelliklere sahip olmalıdır (Saçak, 2011).

Teorik olarak tükenmez sayılmasına rağmen, katalizörler pratikte çeşitli kimyasal değişimlere uğrayarak zamanla aktivitesini kaybedebilir. Bu nedenle, katalizörler belirli aralıklarla temizlenmeli ya da yenilenmelidir (Saçak, 2011).

Katalizörler genel olarak homojen ve heterojen olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Homojen katalizörler reaktanlarla aynı fazda bulunurken, heterojen katalizörler farklı fazda yer alır ve özellikle ayrılabilirlik açısından avantaj sağlarlar (Saçak, 2011).

2.8.2 Homojen Katalizörler

Reaktanlar ve katalizörlerin aynı fazda bulunduğu tepkimelere homojen katalitik reaksiyonlar denir. Bu tür katalizörler genellikle asidik veya bazik yapıda olabilir. Ancak ürün ile katalizörün ayrılmasının zorluğu nedeniyle homojen katalizörlerin endüstriyel kullanımı sınırlıdır (Balıkçı, 2007; Hoşgün ve Çıtak 2018).

2.8.3 Heterojen Katalizörler

Heterojen katalizörler, genellikle katı fazda olup yüzeylerindeki aktif merkezler sayesinde reaktanlarla temas ederek reaksiyonu başlatırlar. Gözenekli yapıları, bu tür katalizörlere yüksek dayanıklılık ve geniş yüzey alanı gibi avantajlar sağlar (Christoffel ve Paál, 1989).

Bor hidrürlerin dehidrojenasyon reaksiyonlarında, heterojen katalizörler reaksiyon hızını kontrol etmek amacıyla sıklıkla tercih edilmektedir. Literatürde, bu tür reaksiyonlarda hidrojen üretim hızının heterojen katalizörler ile düzenlenebildiği raporlanmıştır (Kaufman ve Sen, 1985).

Heterojen katalizörlerin tercih edilme nedenleri arasında yüksek yüzey alanına sahip olmaları, reaksiyon koşullarına karşı stabil kalmaları ve tekrar kullanılabilirlik özellikleri yer almaktadır. Ayrıca homojen katalizörlere kıyasla şu avantajlara sahiptirler: daha uzun süreli etkinlik, reaksiyon sonunda oluşan sodyum metaborat çözeltisinden kolay ayrılabilme ve hidrojen gazının saflığını koruyacak şekilde yan ürün oluşumunun minimumda olması (Kaufman ve Sen, 1985).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Palladyum(II)nitrat ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$), sodyum borhidrür (NaBH_4), Çinko(II)asetat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), benzen dikarboksilik asit (BDC), N,N-dimetilformamid (DMF), 2-Nitroanilin ve 4-Nitroanilin Merck ve Sigma-Aldrich® firmalarından ticari olarak temin edildi ve herhangi bir ön saflaştırma yapılmadan kullanıldı. Deiyonize su, su saflaştırma sistemi kullanılarak distillendi (Milli-Q Water Purification System). Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm cam malzemeler ve magnetik balıklar kullanılmadan önce aseton ve saf su ile yıkandı ve 323 K sıcaklıktaki fırında kurutuldu. Deneysel çalışmalarda; soğutmalı sirkülatör ve UV ölçümlerinde Shimadzu UV-3600 UV-vis spektrofotometre kullanıldı.

3.2 Yöntem

3.2.1 MOF-5'in Sentezi ve Ön Karakterizasyonu

MOF-5 katı destek malzemesi literatürde belirtildiği üzere sentezlendi. Çinko(II)asetat ve benzen dikarboksilik asitin N,N-dimetilformamid (DMF) içerisinde tamamen çözünene kadar karıştırılması sonrasında Teflon astarlı otoklav reaktör içerisine alınıp 125 °C'deki fırında 24 saat bekletildi. 24 saat sonra fırından alınıp oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra katı ürün santrifüj edilip alındı. Son olarak, DMF ve etanol ile birkaç kez yıkandıktan sonra, oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu.

3.2.2 MOF-5 Destekli Pd^{+2} Ön Katalizörlerin Hazırlanması

MOF-5 destekli Pd^{+2} ön katalizörler, geleneksel emdirme yöntemi kullanılarak elde edildi. Sentezlenen MOF-5 katı destek malzemesinden 150 mg 10 mL saf su içerisine alındı. Daha sonra üzerine 7.66 mg $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ilave edilerek yüksek hızda yaklaşık 3 saat karıştırılarak metalin katı desteğe tutturulması sağlandı. Hazırlanan ön katalizör ($\text{Pd}^{+2}@\text{MOF-5}$) dekantasyon-filtrasyon yöntemiyle izole edilerek vakum altında 100

°C’de 4 saat kurutuldu. Daha sonra deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere vakum altında saklandı.

3.2.3 Nitroanilin Türevlerinin Katalitik İndirgenme Deneyleri

2-Nitroanilin ve 4-Nitroanilin İndirgenme Tepkimesindeki Katalitik Performanslarının İncelenmesi için, Nitroanilin türevlerinin (2-NA, 4-NA) belirli derişimlerde stok çözeltileri (1 mM, 2 mM, 3 mM ve 4 mM) hazırlandı. Bu çözeltilerden 10 mL ceketli şilenk içerisine alınarak üzerine belirli oranlarda (3 mg, 5 mg, 7 mg ve 9 mg) ön katalizör (Pd^{+2} @MOF-5) ilave edilerek 15 dakika termal dengeye gelmesi için 700 rpm hızında karıştırıldı. Sonrasında tepkime ortamına suda çözülmüş 77 mg NaBH_4 ilave edilerek 700 rpm karıştırma hızında katalitik tepkime başlatıldı. Katalitik tepkime devam ederken belirli zaman aralıklarında tepkime kabından numune alınarak Shimadzu UV-3600 UV-vis spektrofotometre ile 2-Nitroanilin 412 nm’deki ve 4-Nitroanilin 380 nm’deki karakteristik absorpsiyon piklerindeki değışim kaydedildi. Nitroanilinlerin Aminoanilinlere indirgenme performansı absorpsiyon spektrum pikleri aracılığıyla hesaplandı. Nitranilinlerin derişimi, standart çözeltilerin absorbansı ile oluşturulmuş bir kalibrasyon eğrisi kullanılarak hesaplandı.

3.2.4 Nitroanilinlerin İndirgenme Deneylerinde Sıcaklığın Etkisinin İncelenmesi

Soğutmalı sirkülatörde sıcaklık ayarlanıp sabit tutularak daha önce hazırlanan Nitroanilin türevlerinin (2-NA, 4-NA) 2 mM’lık stok çözeltilerinden 10 mL alınarak üzerine 5 mg hazırlanmış olan ön katalizör (Pd^{+2} @MOF-5) eklenip 15 dakika boyunca termal dengeye gelmesi için karıştırıldı. Sonrasında tepkime ortamına suda çözülmüş 77 mg NaBH_4 ilave edilerek 700 rpm karıştırma hızında katalitik tepkime başlatıldı. Katalitik tepkime devam ederken belirli zaman aralıklarında tepkime kabından numune alınarak Shimadzu UV-3600 UV-vis spektrofotometre ile Nitroanilin türevlerinin (2-NA, 4-NA) karakteristik absorpsiyon piklerindeki değışim kaydedildi. Tüm deneyler farklı sıcaklıklarda (20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C) tekrar edildi.

3.2.5 Tekrar Kullanılabilirlik ve Dayanım Testleri

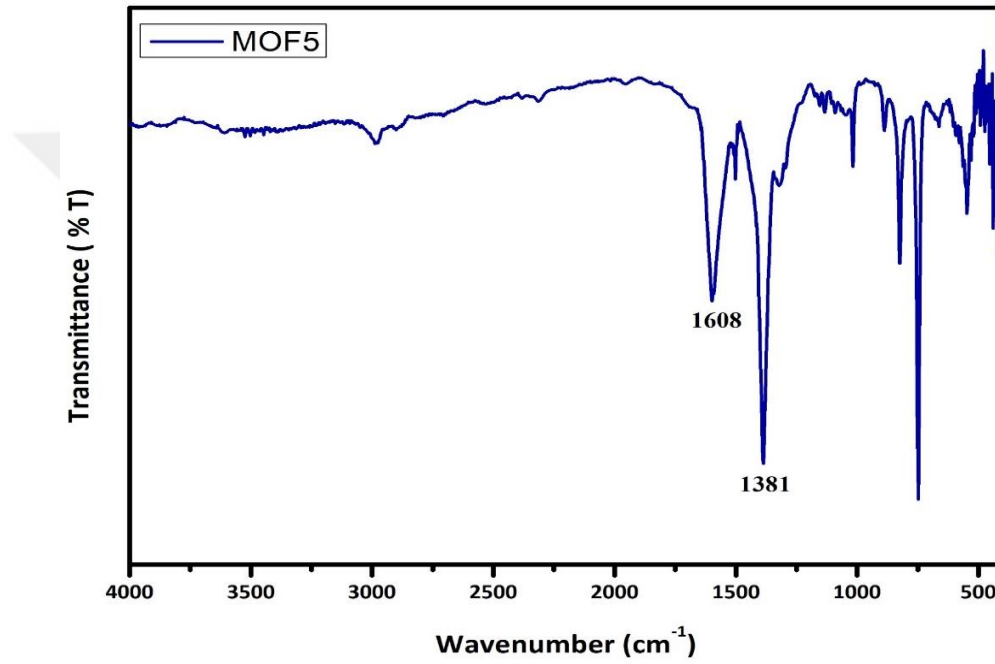
MOF-5 Katı Destekli Pd(0) Nanok melerinin Nitroanilinlerin İndirgenmesi Tepkimelerinde Tekrar Kullanılabilirlik Performanslarının Araştırılması ve Katalizör Dayanımının Tespit etmek için en az 5 çevrim yapılarak ve katalizörün kararlılığı test edildi Bunun için genel prosedüre bağlı kalınarak deneyler yapıldı Nitroanilinlerin indirginmesi tamamlandıktan sonra reaksiyon ortamındaki katalizör izole edilerek kurutuldu ve yeniden dönüşüm reaksiyonunda kullanıldı. Bu işlemler 5 çevrim olarak tekrarlandı.





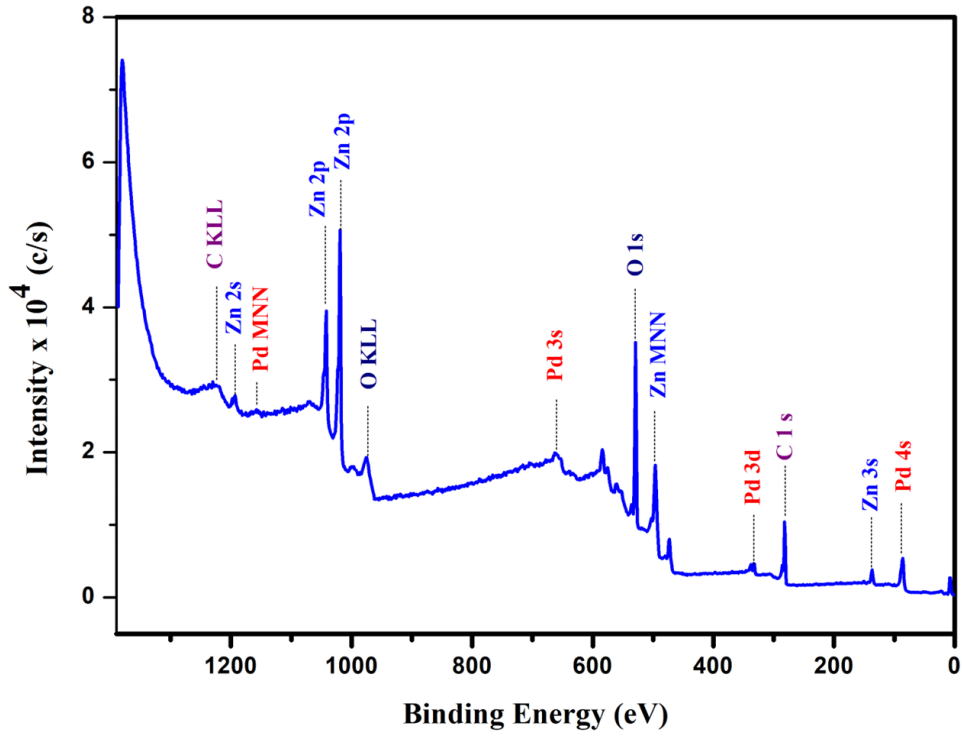
4. BULGULAR

MOF'un FTIR spektrumu Şekil 4.1'de verilmiştir. IR spektrumları, BDC'nin simetrik ve asimetrik titreşimleri için beklenen güçlü karakteristik soğurma bantları 1608 cm^{-1} ve 1381 cm^{-1} göstermektedir. Bu bantlar $-\text{COOZn}^{2+}$ grubundaki $-\text{C}=\text{O}$ bağlarının gerilme titreşimlerine aittir. Bunlar sırasıyla $-\text{C}=\text{O}$ 'nun asimetrik (ν_{as}) ve simetrik (ν_{s}) gerilme titreşim bantlarıdır.



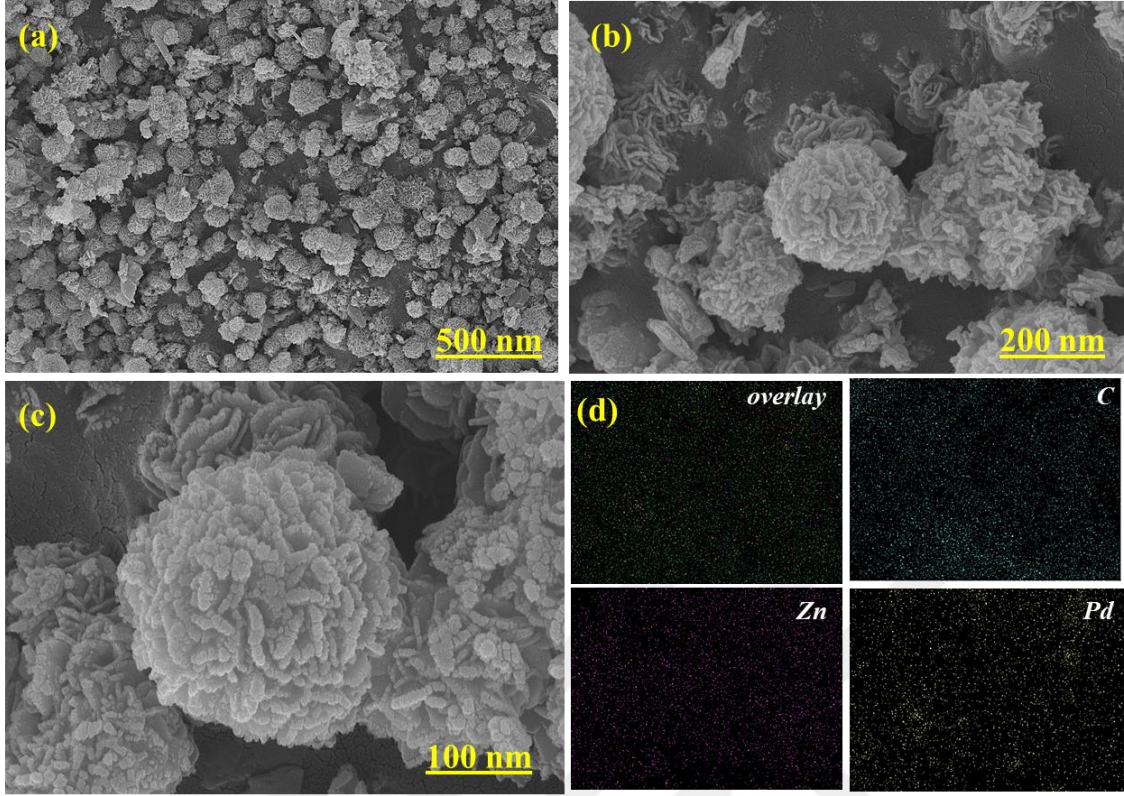
Şekil 4.1 MOF-5 bileşiğine ait FTIR spektrumu

Pd@MOF-5 katalitik malzemesinin yüzey kimyasal bileşimini ve elementel analizini belirlemek için kullanılan güçlü bir analiz tekniği olan X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır. Şekil 4.2 Pd@MOF-5 nanokatalizörünün genel tarama modundaki XPS spektrumunu vermektedir. Genel tarama modundaki XPS spektrumu Pd@MOF-5 nanokatalizörünün Pd, Zn ve O elementlerinden oluşan kimyasal bileşimini doğrulamaktadır (Karataş vd., 2023; Karataş ve Gülcan, 2024).



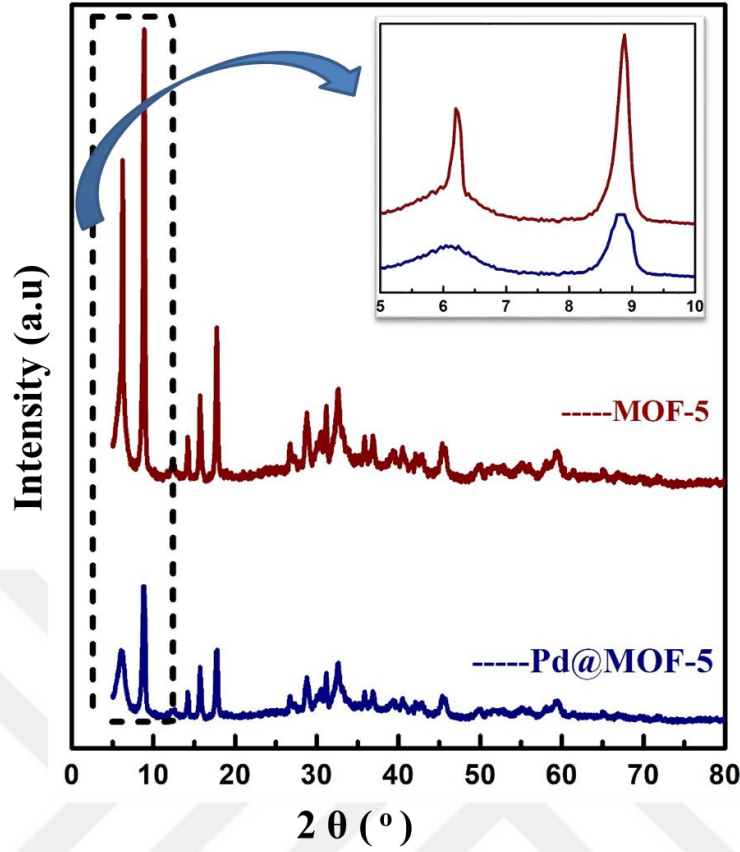
Şekil 4.2 Pd@MOF-5 nanokatalizörünün genel tarama modundaki XPS spektrumu

Şekil 4.3 (a-c)'de verilen ve farklı ölçeklerde alınmış SEM görüntülerinde, MOF-5 yüzeyinde sentezlenen Pd (0) nanokümlerinin, bazı bölgelerde kümelenmiş olsalar bile görüntünün her bölgesine genel olarak dağılım gösterdiği anlaşılmaktadır. Şekil 4.2 (d)'de verilen SEM elementel haritalama görüntüleri katalitik malzemenin elementel bileşimini doğrulamakla beraber spotların yoğunluğu bileşimdeki ana elementlerin (C, O ve Zn) ve misafir elementin kütleli varlıklarını teyit etmektedir.



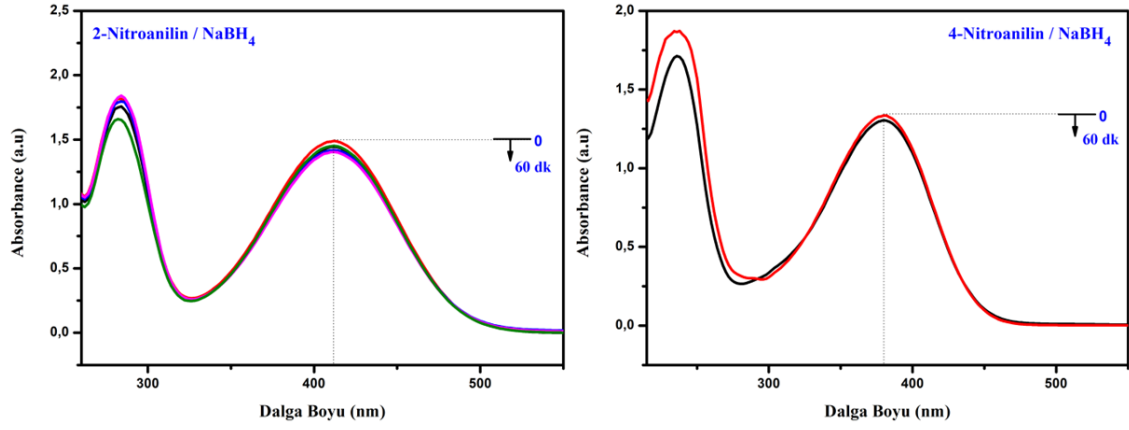
Şekil 4.3 Pd@MOF-5 nanokatalizörüne ait farklı ölçeklerde alınmış SEM (a-c) ve SEM Elementel Haritalama (d) görüntüleri

MOF-5 destek malzemesinin kristal yapısının Pd yüklemesi sonucu yapısının korunup korunmadığının anlaşılması amacıyla aynı numuneden P-XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. MOF-5 ve Pd@MOF-5 malzemelerinin karşılaştırmalı P-XRD desenleri Şekil 4.4'te sunulmaktadır. Verilen P-XRD desenleri karşılaştırıldığında Pd yüklemesi neticesinde MOF-5 yapısına ait karakteristik Bragg piklerinin yerlerinin değişmediği sadece şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Bu sonuç Pd nanokümlerinin MOF-5 yüzeyine dekorasyonu sonucunda MOF-5 kristal yapısının korunduğunu göstermektedir. 6.4 ve 9.1° de MOF-5 kristal yapısına ait karakteristik piklerin şiddetlerinin azaldığı ve yayvanlaştığı görülmektedir. MOF-5 kristal yapısına Pd yüklenmesinin gerçekleştiğini göstermektedir (Eksen vd., 2009). Pd@MOF-5 yapısı için alınan P-XRD deseninde Pd ait Bragg piklerinin net bir şekilde görülmemesinin temel sebebi ise (i) kütlece Pd yükleme miktarlarının düşük olması (<%2) ve (ii) katı destekleyici MOF-5 malzemesinin yüksek kristallığe sahip olmasıdır.

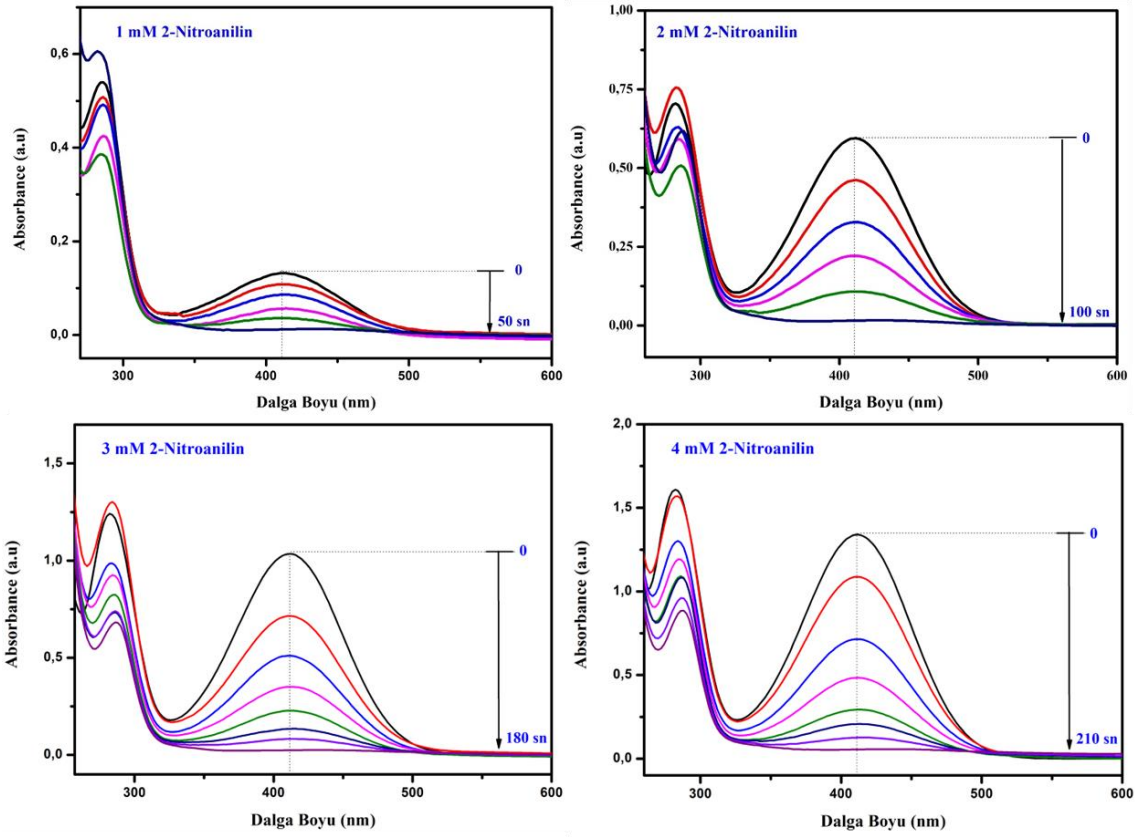


Şekil 4.4 MOF-5 ve Pd@MOF-5 nanokatalizörüne ait toz XRD desenleri

Nitroanilin türevlerinin (2-NA, 4-NA) NaBH_4 varlığında Pd@MOF-5 nanokatalizörü mevcudiyetinde Aminoanilinlere (2-AA, 4-AA) indirgenmesinde katalitik performansını incelemek için test reaksiyonu için bir model seçilmiştir. 2-Nitroanilin ve 4-Nitroanilin en güçlü absorpsiyon bandlarını sırasıyla 412 ve 380 nm dalga boyunda gösterir. Bu sayede, absorpsiyon tepe noktasının değişiminin izlenmesiyle ilgili kinetik parametreler elde edilebilir. Katalizör yokluğunda, eşdeğer miktarda NaBH_4 varlığında 2-Nitroanilin ve 4-Nitroanilin 1 saat süresince muamele edildi ancak kayda değer bir indirgenme gözlenmemiştir (Şekil 4.5).

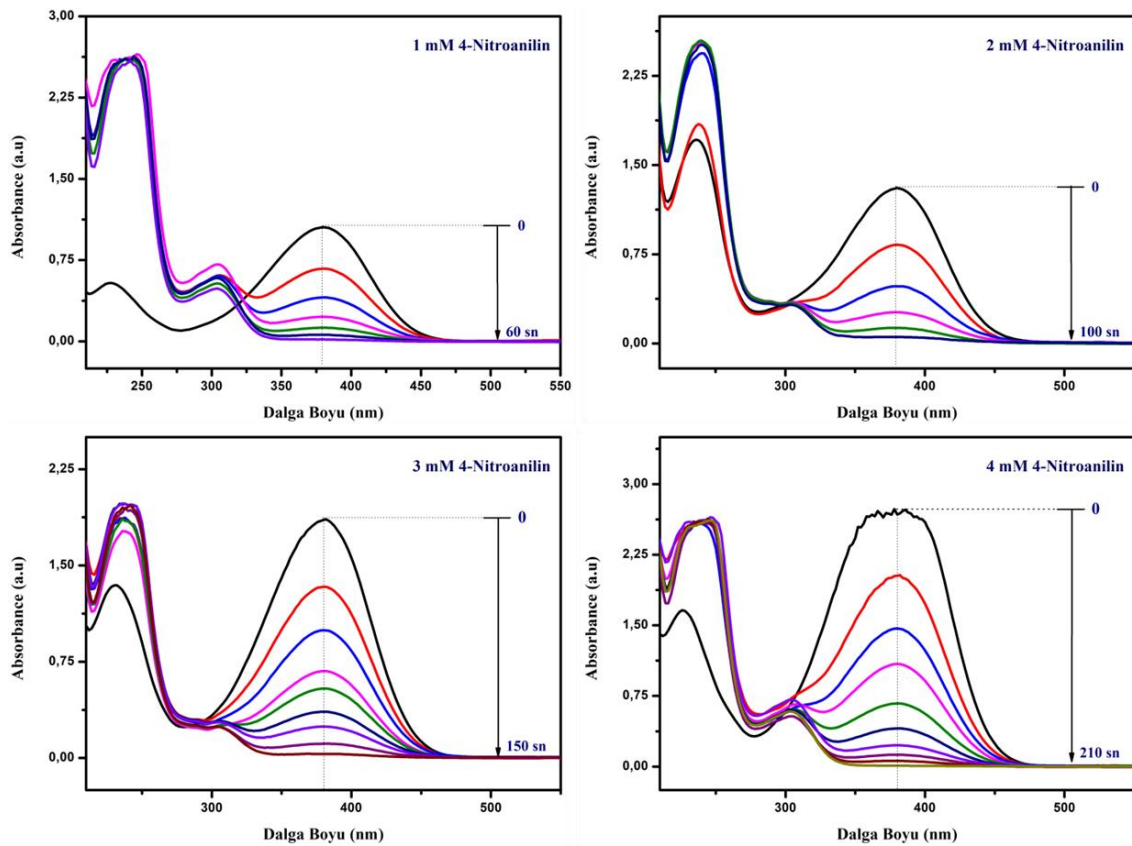


Şekil 4.5 2-Nitroanilinin ve 4-Nitroanilinin NaBH_4 eşliğinde indirgenmesine ilişkin UV-Vis spektrumları



Şekil 4.6 Farklı 2-Nitroanilinin konsantrasyonlarının Pd@MOF-5 katalizörü eşliğinde indirgenmesine ilişkin UV-Vis spektrumları

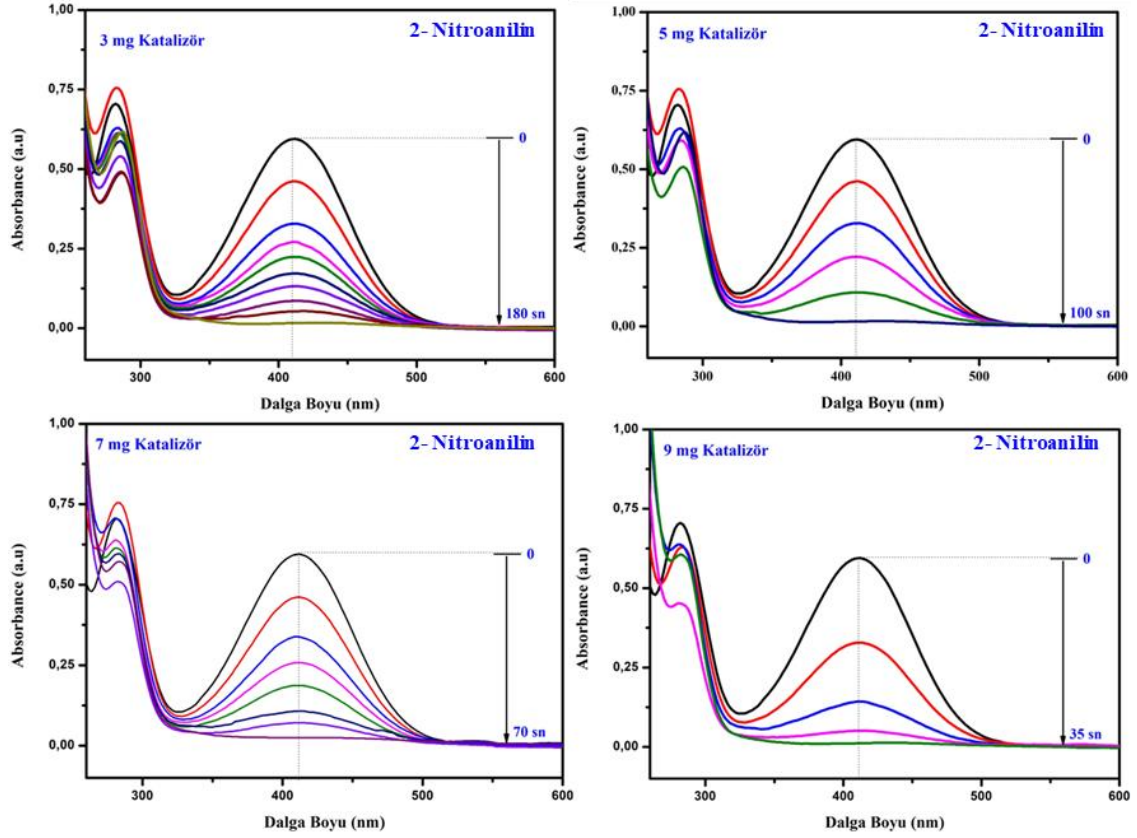
MOF-5 destekli Pd@MOF-5 katalizörün farklı konsantrasyonlarında Nitroanilin türevlerinin (2-NA, 4-NA) (1 mM, 2 mM, 3mM ve 4 mM) Aminoanilinlere (2-AA, 4-AA) indirgemesi çalışması yapılmıştır. Deneysel sonuçlar Nitroanilin türevlerinin konsantrasyonunun düşük olduğu durumda indirgenme reaksiyonunun daha hızlı gerçekleştiğini ortaya koymuştur (Şekil 4.6 ve Şekil 4.7). Ortamda bulunan Nitroanilin miktarı arttıkça indirgenme süresinin artması doğal bir sonuç olarak görülmüştür. Literatür araştırmaları da dikkate alınarak Nitroanilin türevlerinde (2-NA, 4-NA) konsantrasyon olarak 2 mM tercih edilmiştir.



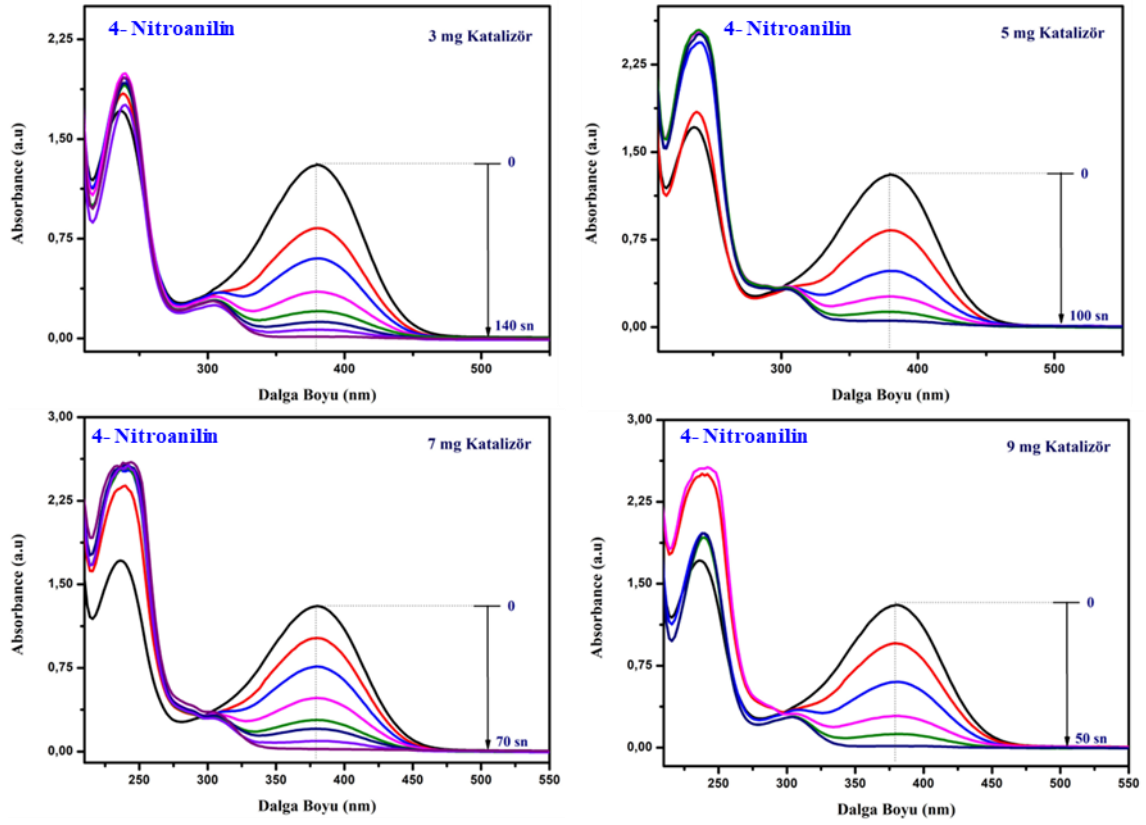
Şekil 4.7 Farklı 4-Nitroanilinin konsantrasyonlarının Pd@MOF-5 katalizörü eşliğinde indirgenmesine ilişkin UV-Vis spektrumları

MOF-5 destekli Pd@MOF-5 katalizör oranının (3 mg, 5 mg, 7 mg ve 9 mg) Nitroanilin türevlerinin (2-NA, 4-NA) Aminoanilinlere (2-AA, 4-AA) indirgemesi çalışması yapılmıştır. Deneysel sonuçlar katalizör miktarının düşük olduğu durumda indirgenme reaksiyonunun daha yavaş gerçekleştiğini ortaya koymuştur (Şekil 4.8 ve

Şekil 4.9). Ortamda bulunan katalizör miktarının artması neticesinde etkinliğin artması ve indirgenme hızının da artması doğal bir sonuç olarak görülmüştür. Deneysel çalışmalar 5 mg katalizör kullanılarak tamamlanmıştır.

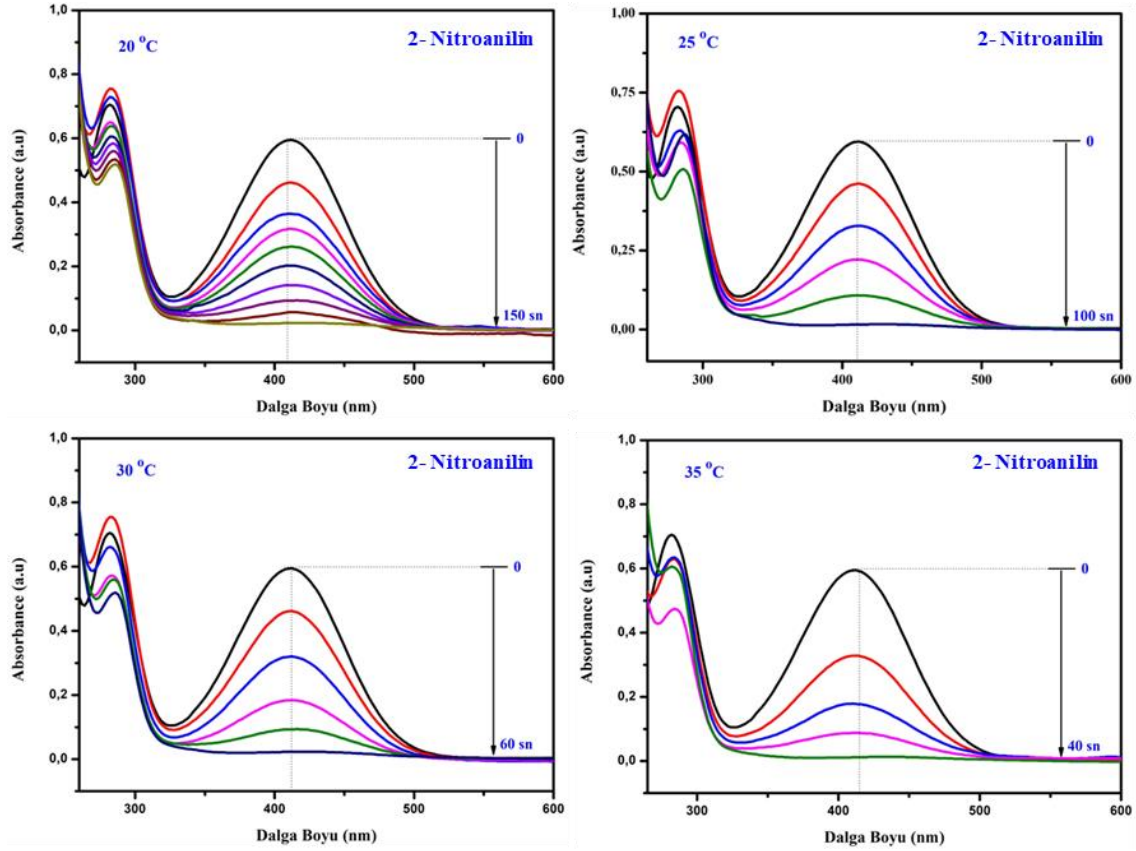


Şekil 4.8 Farklı katalizör miktarlarının 2-Nitroanilin sulu NaBH_4 (0.2 mmol) varlığında indirgenmesine ilişkin UV-Vis spektrumları

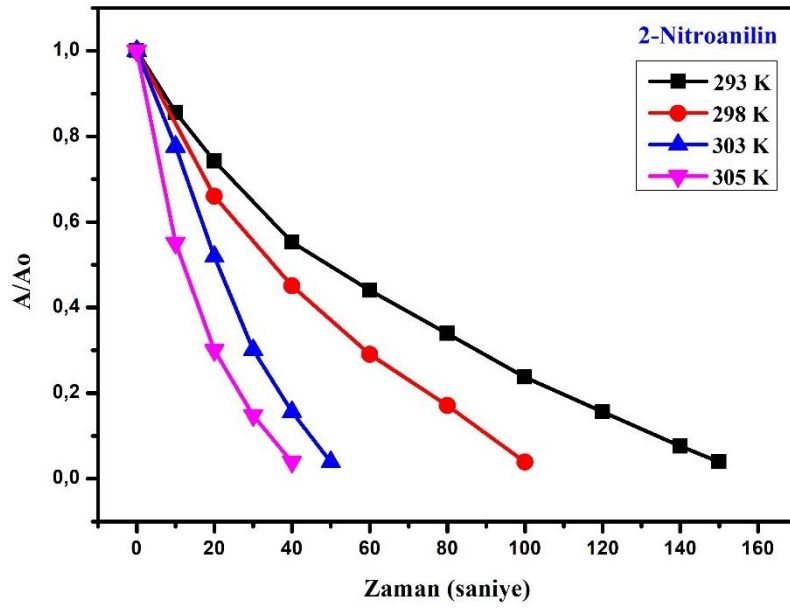


Şekil 4.9 Farklı katalizör miktarlarının 4-Nitroanilin sulu NaBH_4 (0.2 mmol) varlığında indirgenmesine ilişkin UV-Vis spektrumları

Nitroanilin türevlerinin (2-NA, 4-NA) Pd@MOF-5 nanokatalizörü varlığında katalitik indirgenmesi üzerindeki sıcaklığın etkisini incelemek için 293, 298, 303 ve 308 K sıcaklıklarında deneyler gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.10). Elde edilen UV-vis spektrumlarında beklenildiği üzere sıcaklık artışıyla Nitroanilin türevlerinin (2-NA, 4-NA) indirgenme hızının arttığı tespit edilmiştir.

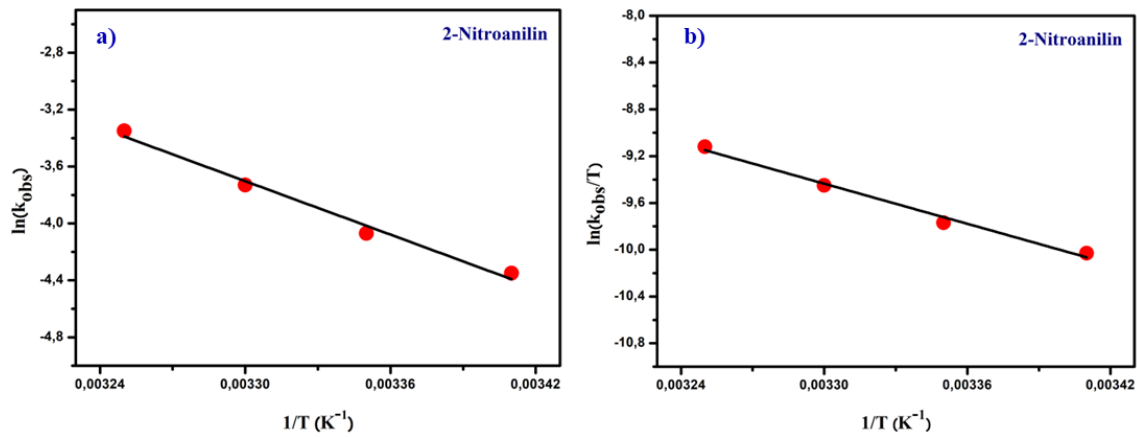


Şekil 4.10 Farklı sıcaklıklarda 2-Nitroanilin sulu NaBH_4 (0.2 mmol) varlığında indirgenmesine ilişkin UV-Vis spektrumları



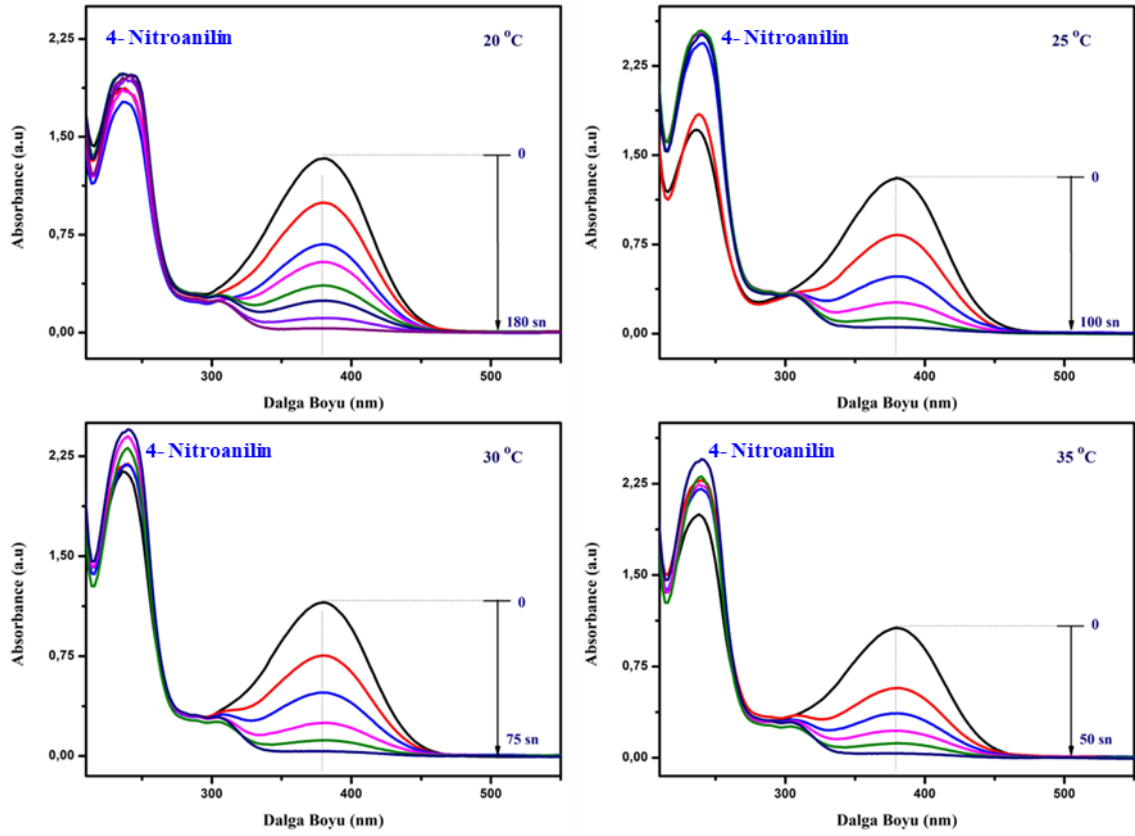
Şekil 4.11 Pd@MOF-5 nanokatalizörü (5 mg) varlığında farklı sıcaklıklarda sulu NaBH_4 (0.2 mmol) çözeltisinde 2-Nitroanilin (20 μmol) için kalan fraksiyonunun (A/A_0) zamana karşı grafiği

Her sıcaklıktaki gözlemlenen hız sabitleri (k_{obs}) her bir sıcaklık ($t=20$ saniye) için lineer kısımdan hesaplanmış ve bu hız sabitleri, aktivasyon enerjisi (E_a), aktivasyon entalpisi ($\Delta H^\ddagger$) ve aktivasyon entropisi ($\Delta S^\ddagger$) gibi aktivasyon parametrelerini tespit etmek için Şekil 4.12'de verilen Arrhenius ve Eyring-Polonyi grafiklerini oluşturmak amacıyla kullanılmıştır. Yukarıda verilen kinetik verilerden hesaplanan aktif aktivasyon parametreleri 2-Nitroanilin (2-NA) 2-Aminoaniline (2-AA) indirgenmesi mekanizmasında en kritik aktivasyon adımı ile ilgili olduğunu varsayarsak, aktivasyon entalpisinin pozitif büyüklüğünün ve aktivasyon entropisinin büyük negatif değerinin (Çizelge 1) geçiş durumunu ortaya koyan bir birleşmeli tepkime aşamasının varlığını ortaya koymaktadır.

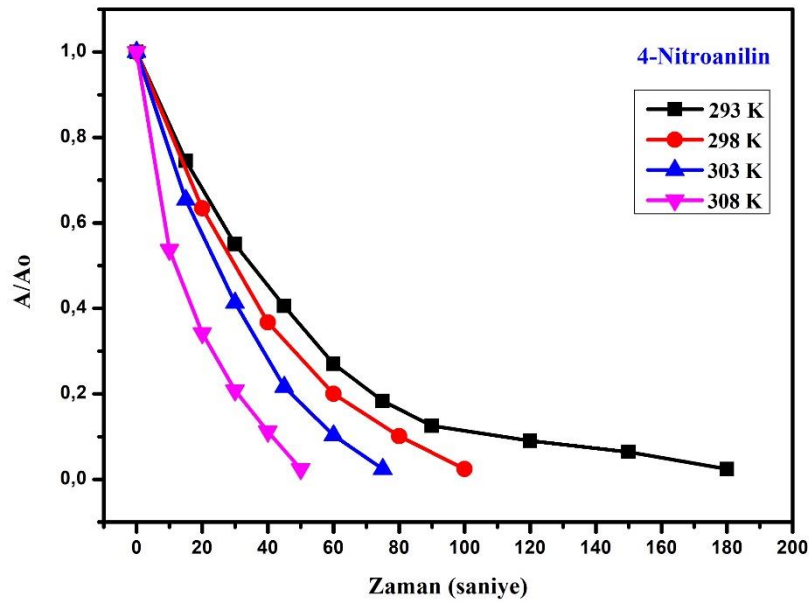


Şekil 4.12 Sulu NaBH₄ (0.2 mmol) çözeltisinde 2-Nitroanilin katalitik indirgenmesini katalizleyen Pd@MOF-5 (5 mg) katalizörü için (a) Arrhenius ve (b) Eyring-Polonyi grafiği

Her bir sıcaklıkta elde edilen hızların logaritmik değerlerinin $1/sıcaklığa$ karşı grafiğe aktarılmasından elde edilen Arrhenius grafiğinin eğiminden Pd@MOF-5 katalizli NaBH₄ eşliğinde gerçekleştirilen 2-Nitroanilin (2-NA) 2-Aminoaniline (2-AA) indirgenmesine ait aktivasyon enerjisi $E_a=52.128$ kJ/mol olarak bulunmuştur. Her bir sıcaklıkta elde edilen hız/sıcaklık logaritmik değerlerinin $1/sıcaklığa$ karşı grafiğe aktarılmasından elde edilen Eyring-Polonyi grafiğinin eğiminden aktivasyon entalpisi 47.624 kJ/mol ve grafiğin kayma değerinden aktivasyon entropisi -118.824 J/molK olarak bulunmuştur.

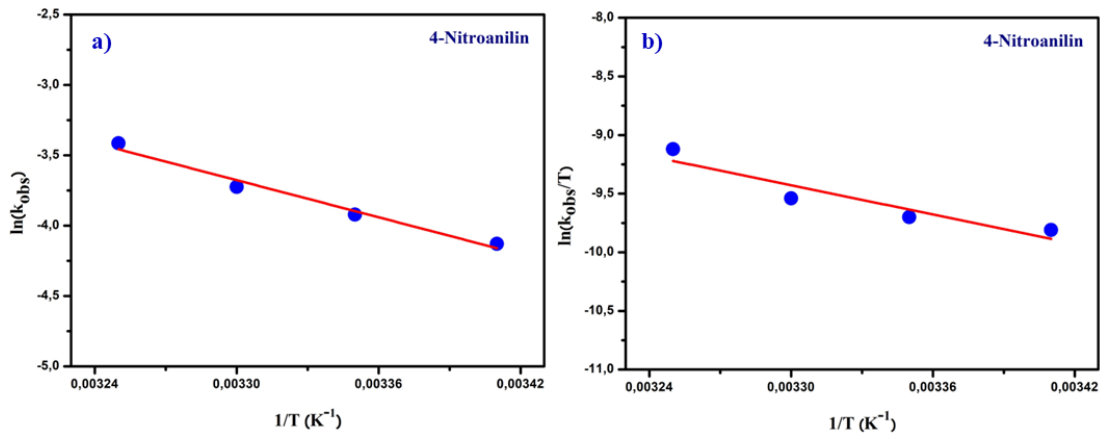


Şekil 4.13 Farklı sıcaklıklarda 4-Nitroanilin sulu NaBH₄ (0.2 mmol) varlığında indirgenmesine ilişkin UV-Vis spektrumları

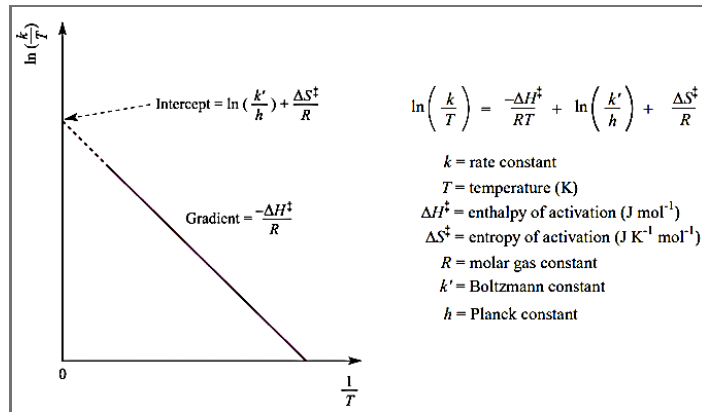


Şekil 4.14 Pd@MOF-5 nanokatalizörü (5 mg) varlığında farklı sıcaklıklarda sulu NaBH₄ (0.2 mmol) çözeltisinde 4-Nitroanilin (20 μ mol) için kalan fraksiyonunun (A/A_0) zamana karşı grafiği

Her sıcaklıktaki gözlemlenen hız sabitleri (k_{obs}) her bir sıcaklık ($t=20$ saniye) için lineer kısımdan hesaplanmış ve bu hız sabitleri, aktivasyon enerjisi (E_a), aktivasyon entalpisi ($\Delta H^\ddagger$) ve aktivasyon entropisi ($\Delta S^\ddagger$) gibi aktivasyon parametrelerini tespit etmek için Şekil 4.15'te verilen Arrhenius ve Eyring-Polonyi grafiklerini oluşturmak amacıyla kullanılmıştır. Yukarıda verilen kinetik verilerden hesaplanan aktif aktivasyon parametreleri 4-Nitroanilin (4-NA) 4-Aminoaniline (4-AA) indirgenmesi mekanizmasında en kritik aktivasyon adımı ile ilgili olduğunu varsayarsak, aktivasyon entalpisinin pozitif büyüklüğünün ve aktivasyon entropisinin büyük negatif değerinin (Çizelge 4.1) geçiş durumunu ortaya koyan bir birleşmeli tepkime aşamasının varlığını ortaya koymaktadır.



Şekil 4.15 Sulu NaBH₄ (0.2 mmol) çözeltisinde 4-Nitroanilin katalitik indirgenmesini katalizleyen Pd@MOF-5 (5 mg) katalizörü için (a) Arrhenius ve (b) Eyring-Polonyi grafiği

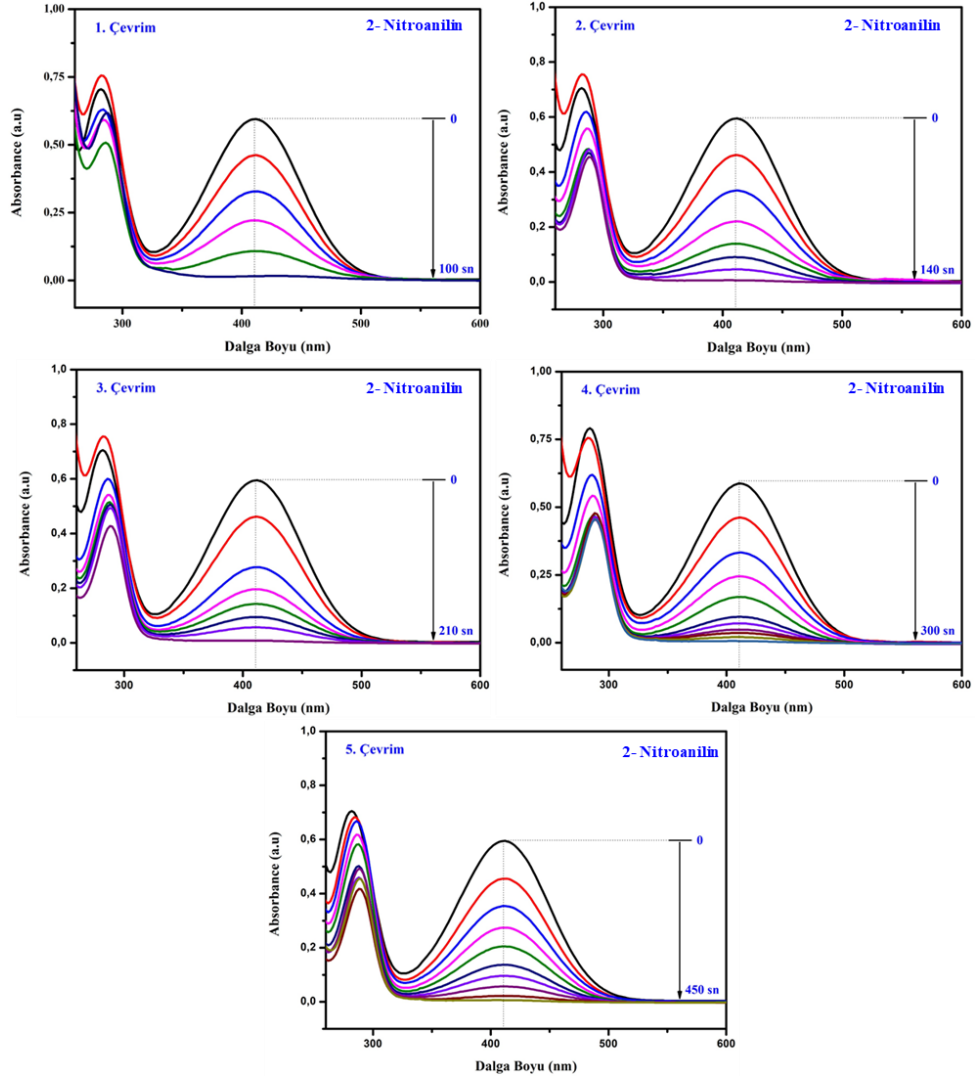


Şekil 4.16 Eyring-Polonyi grafiğinden aktivasyon entalpisi ve aktivasyon entropisinin hesaplanmasına ait grafik

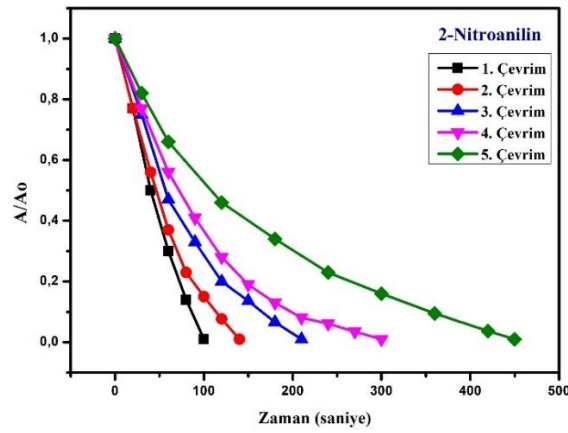
Her bir sıcaklıkta elde edilen hızların logaritmik değerlerinin 1/sıcaklığa karşı grafiğe aktarılmasından elde edilen Arrhenius grafiğinin eğiminden Pd@MOF-5 katalizli NaBH₄ eşliğinde gerçekleştirilen 4-Nitroanilin (4-NA) 4-Aminoaniline (4-AA) indirgenmesine ait aktivasyon enerjisi $E_a=36.53$ kJ/mol olarak bulunmuştur. Her bir sıcaklıkta elde edilen hız/sıcaklık logaritmik değerlerinin 1/sıcaklığa karşı grafiğe aktarılmasından elde edilen Eyring-Polanyi grafiğinin eğiminden aktivasyon entalpisi 34.51 kJ/mol ve grafiğin kayma değerinden aktivasyon entropisi -162.13 J/molK olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.1 Sulu NaBH₄ çözeltisi içinde Nitroanilin türevlerinin Pd@MOF-5 nanokatalizörü varlığında indirgenmesine ilişkin aktivasyon parametreleri

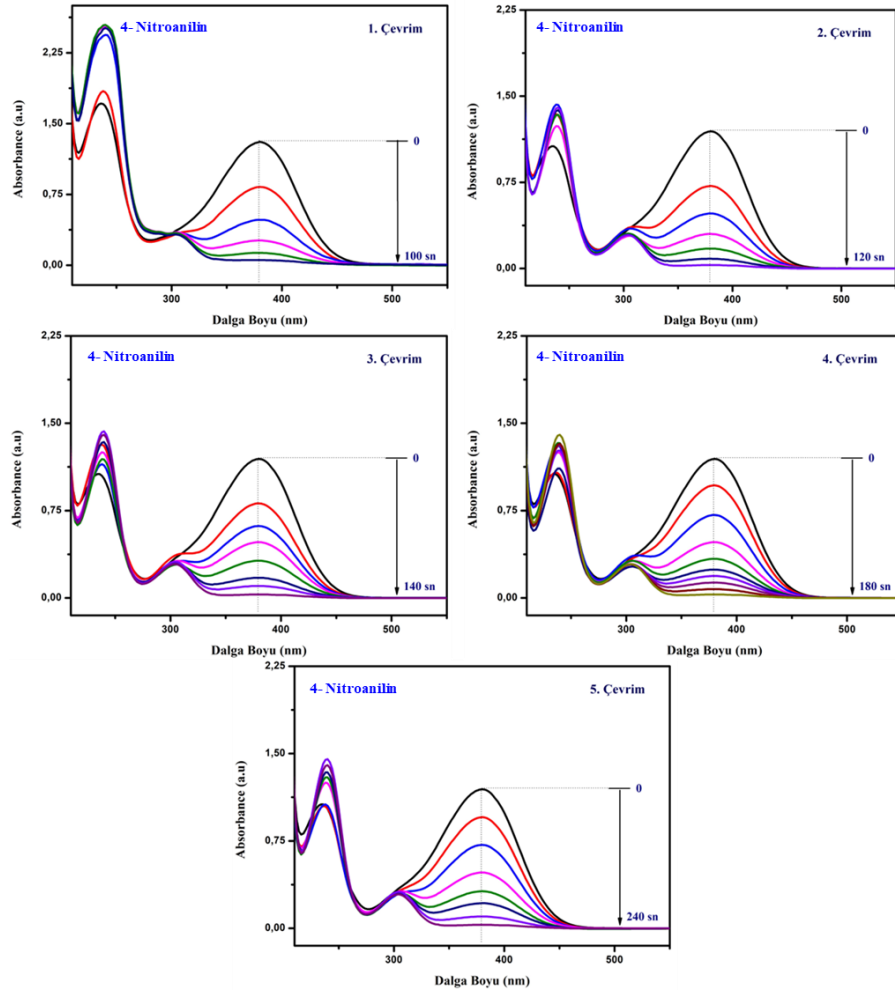
Substrat	E_a (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta H^\#$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta S^\#$ (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
2-Nitroanilin	59.436	57.233	-118.824
4-Nitroanilin	36.53	34.51	-162.13



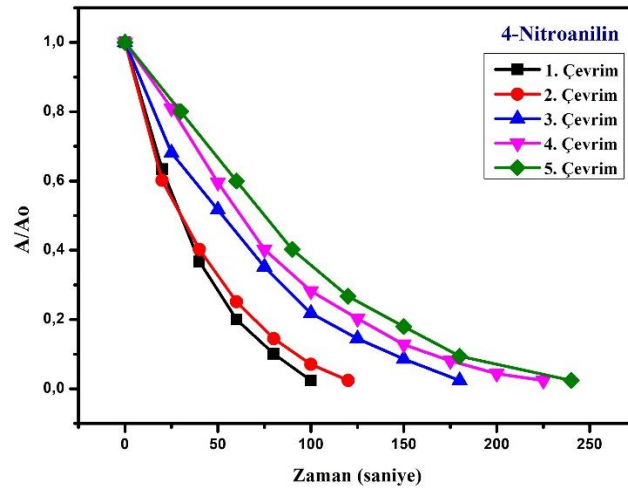
Şekil 4.17 2-Nitroanilin sulu NaBH_4 (0.2 mmol) varlığında indirgenmesine ilişkin katalitik çevrime ait UV-Vis spektrumları



Şekil 4.18 Pd@MOF-5 nanokatalizörünün aynı sıcaklıkta (0.2 mmol) çözeltisinde 2-nitroanilin (20 μmol) için kalan fraksiyonunun (A/A_0) zamana karşı grafiği olarak verilen tekrar kullanılabilirlik performansı



Şekil 4.19 Nitroanilin sulu NaBH_4 (0.2 mmol) varlığında indirgenmesine ilişkin katalitik çevrime ait UV-Vis spektrumları



Şekil 4.20 Pd@MOF-5 nanokatalizörünün aynı sıcaklıkta (0.2 mmol) çözeltisinde 4-nitroanilin (20 μmol) için kalan fraksiyonunun (A/A_0) zamana karşı grafiği olarak verilen tekrar kullanılabilirlik performansı

Katalitik dayanıklılığın önemli ölçütleri olarak kabul edilen izole edilebilirlik ve tekrar kullanılabilirlik, 298 K sıcaklıkta Pd@MOF-5 nanokatalizörü varlığında Nitroanilin türevlerinin (2-NA, 4-NA) Aminoanilinlere (2-AA, 4-AA) katalitik indirgenmesinde test edilmiştir. Bu amaçla, Nitroanilin türevlerinin (2-NA, 4-NA) tamamen indirgenmesinden sonra, Pd@MOF-5 nanokatalizörü izole edilmiş ve su ile yıkandıktan sonra inert atmosferde kurutulmuştur. İzole edilmiş Pd@MOF-5 nanokatalizörü tartılmış, yeni hazırlanmış Nitroanilin türevlerinin (2-NA, 4-NA) çözeltisinde yeniden kullanılmıştır. Katalizörün katalitik indirgenme tepkimelerinde yine aktif olduğu görülmüştür (Şekil 4.20). Beş katalitik çalışmanın sonunda elde edilen sonuçlar, Pd@MOF-5 nanokatalizörünün Nitroanilin türevlerinin (2-NA, 4-NA) Aminoanilinlere (2-AA, 4-AA) indirgenmesinde 5. katalitik yeniden kullanımda bile %100 oranında tam dönüşüm sağladığı ve %85 oranında kendi doğal etkinliğini koruduğunu göstermiştir.



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, çevreye zararlı nitroanilin türevlerinin indirgenerek daha az toksik aminoanilin bileşiklerine dönüştürülmesi amacıyla, MOF-5 destekli Pd(0) nanokümleri içeren bir nanokatalizör sistemi geliştirilmiştir. Elde edilen katalizör, indirgenme tepkimelerinde yüksek verim, seçicilik ve tekrar kullanılabilirlik göstermiştir. Bu bulgular, MOF-5 destekli sistemlerin sürdürülebilir kimyasal dönüşümlerde etkili bir platform sunduğunu ortaya koymaktadır. Yapılan karakterizasyon analizleri, Pd(0) nanokümlerinin MOF-5 yüzeyine başarıyla yerleştirildiğini ve yapının katalitik özelliklerini koruduğunu göstermiştir. XRD, FT-IR, UV-Vis, ICP-OES, SEM, TEM ve XPS sonuçları; yapının kristallliğini, morfolojisini ve Pd yüklemesini net bir şekilde ortaya koymuştur. Bu sonuçlar, literatürde benzer şekilde MOF destekli nanokatalizörlerin başarılı uygulamalarını bildiren çalışmalarla uyumludur (örneğin, Li vd., 1999; Wang vd., 2016). Katalitik deneylerde gözlemlenen hızlı dönüşüm süresi ve yüksek ürün verimi, MOF-5 destekli Pd(0) sisteminin hem çevresel hem de endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliğini göstermektedir. Bu bağlamda, çalışmanın önemi sadece toksik aromatik bileşiklerin zararsız hale getirilmesiyle sınırlı kalmayıp, aynı zamanda değerli kimyasalların sürdürülebilir yollarla üretilmesini sağlaması açısından da dikkat çekicidir. Çalışmanın sınırlılıkları arasında, kullanılan sistemin sadece belirli nitroanilin türevleri üzerinde test edilmiş olması ve gerçek çevresel koşullarda (örneğin, atık su örneklerinde) denemelerin yapılmamış olması sayılabilir. Gelecek çalışmalarda farklı aromatik nitro bileşikleriyle genişletilmiş uygulamalar yapılması, farklı MOF desteklerinin karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi ve prosesin ölçeklenebilirliğinin araştırılması önerilmektedir. Sonuç olarak, bu tez çalışması MOF-5 destekli Pd(0) nanokümlerinin çevre dostu, verimli ve tekrar kullanılabilir bir katalizör olarak nitroanilin türevlerinin indirgenmesinde etkili olduğunu ortaya koymuştur. Elde edilen bulgular, yeşil kimya ve çevre teknolojileri alanında önemli uygulama potansiyeli taşımakta olup, bu tür hibrit nanokatalizörlerin çevresel kirlilikle mücadelede yenilikçi çözümler sunduğunu göstermektedir.



KAYNAKLAR

- Alezi, D., Belmabkhout, Y., Suyetin, M., Bhatt, P. M., Weseliński, Ł. J., Solovyeva, V., Adil, K., Spanopoulos, I., Trikalitis, P. N., Emwas, A.-H., Eddaoudi, M. (2015). MOF crystal chemistry paving the way to gas storage needs: Aluminum-based soc-MOF for CH₄, O₂, and CO₂ storage. *Journal of the American Chemical Society*, 137(41), 13308–13318. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b07053>
- Altay, O. (1990). *İzmir körfezinde anyonik yüzey aktif madde kirliliğinin araştırılması* (Yüksek lisans tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Deniz Bilimleri ve Teknolojisi Enstitüsü). İzmir. s. 69.
- Amendola, S. C., Sharp-Goldman, S. L., Janjua, M. S., Spencer, N. C., Kelly, M. T., Petillo, P. J., Binder, M. (2000). An ultrasafe hydrogen generator: Aqueous, alkaline borohydride solution and Ru catalyst. *Journal of Power Sources*, 85(2), 186–189. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00301-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00301-8)
- Asztalos, B., Nemcsok, J., Benedeczy, I., Gabriel, R., Szabo, A., Refaie, O. J. (1990). The effects of pesticide on some biochemical parameters of carp (*Cyprinus carpio* L.). *Archives of Environmental Toxicology*, 19, 275–282. <https://doi.org/10.1007/BF01056097>
- Bahr, D. F., Reid, J. A., Mook, W. M., Bauer, C. A., Stumpf, R., Skulan, A. J., Allendorf, M. D. (2007). Mechanical properties of cubic zinc carboxylate IRMOF-1 metal-organic framework crystals. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 76(18), 184106 <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.184106>
- Balasubramanian, K., Burghard, M. (2006). Biosensors based on carbon nanotubes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385(3), 452–468. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0314-8>
- Balıkçı, F. (2007). *Gümüş kobalt seryum karışık oksit katalizörlerinin sentezi, karakterizasyonu ve düşük sıcaklıkta seçici karbon monoksit oksidasyonunun reaksiyon mekanizmasının incelenmesi* (Doktora tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü). Ankara.
- Benoit, V., Chanut, N., Pillai, R. S., Benzaqui, M., Beurroies, I., Devautour-Vinot, S., Serre, C., Steunou, N., Maurin, G., Llewellyn, P. L. (2018). A promising metal-organic framework (MOF), MIL-96(Al), for CO₂ separation under humid conditions. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(5), 2081–2090. <https://doi.org/10.1039/c7ta09696h>
- Berkün, M. (1984). Biyokimyasal oksitleme sistemlerinde sentetik deterjanların etkilerinin incelenmesi. *Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgelerinin Doğal Su Kaynakları ve Sorunları Sempozyumu* (11-15 Haziran, Erzurum), 381–393.
- Bilen, M., Gürü, M., Çakanyıldırım, Ç. (2013). Role of NaCl in NaBH₄ production and its hydrolysis. *Energy Conversion and Management*, 72, 134–140. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.08.031>
- Boran, M., Karaçam, H., Kutlu, S. (1998). Deterjanların tatlı su ortamlarında biyolojik parçalanması. *III. Su Ürünleri Sempozyumu* (10-12 Haziran, Erzurum), 521–525.
- Bush, P. B., Neary, D. G., Taylor, J. W., Nutter, W. L. (1986). Effects of insecticide use in a pine seed orchard on pesticide levels in fish. *Water Research Bulletin*, 22, 817–827. <https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.1986.tb00756.x>

- Çakanyıldırım, Ç., Gürü, M. (2009). Production of NaBH₄ and hydrogen release with catalyst. *Renewable Energy*, 34(11), 2362–2365. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.02.028>
- Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., Lillerud, K. P. (2008). A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society*, 130(42), 13850–13851. <https://doi.org/10.1021/ja8057953>
- Cho, K. W., Kwon, H. S. (2007). Effects of electrodeposited Co and Co–P catalysts on the hydrogen generation properties from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution. *Catalysis Today*, 120(3–4), 298–304. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.09.004>
- Chiou, C. T., McGroddy, S. E., Kile, D. E. (1998), Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments, *Environ. Sci. Technol.*, 32(2), 264–269, <https://doi.org/10.1021/es970614c>
- Cohen, S. M. (2017). Postsynthetic methods for the functionalization of metal–organic frameworks. *Chemical Reviews*, 112(2), 970–1000. <https://doi.org/10.1021/cr200179u>
- Christoffel, E. G., Paál, Z. (1989). *Laboratory studies of heterogeneous catalytic processes*. Elsevier. eBook ISBN: 9780080887340
- DeLand, F. H. (1984). [Review of the book *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, by R. C. West, M. J. Astle, W. H. Beyer (Eds.)]. *CRC Press*, 2386.
- Dey, G. R., Soliman, S. S., McCormick, C. R., Wood, C. H., Katzbaer, R. R., Schaak, R. E. (2024). Colloidal nanoparticles of high entropy materials: Capabilities, challenges, and opportunities in synthesis and characterization. *ACS Nano*, 4(3), 3–20. <https://doi.org/10.1021/acsnanoscienceau.3c00049>
- Dhakshinamoorthy, A., Asiri, A. M., García, H. (2017). Metal–organic frameworks as versatile hosts of Au nanoparticles in heterogeneous catalysis. *ACS Catalysis*, 7(4), 2896–2919. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03386>
- Dieckmann, M. S., Müller, A. P., Schneider, B., Wagner, C., Klein, D. (1996). *Microbial degradation of environmental pollutants*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 46(4), 437–444. <https://doi.org/10.1007/s002530050857>
- Di Paola, A., Smith, J., Müller, K., Zhang, L., Rossi, M. (2003). Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46(4), 363–370. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00213-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00213-7)
- Esken, D., Zhang, X., Lebedev, O. I., Schröder, F., Fischer, R. A. (2009). Pd@MOF-5: Limitations of gas-phase infiltration and solution impregnation of [Zn₄O(bdc)₃] (MOF-5) with metal–organic palladium precursors for loading with Pd nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 19(10), 1314–1319. <https://doi.org/10.1039/b816769g>
- Ertürk, A. A. (2023). *NaBH₄'ün sentetik Ni–Co aktif merkez MOF destekli katalizörle dehidrojenasyonu ve kinetik incelenmesi* (Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü). Gazi Üniversitesi Yüksek Lisans Tezleri Arşivi.
- Farboudi, A., Mahboobnia, K., Chogan, F., Karimi, M., Askari, A., Banihashem, S., Irani, M. (2020). UiO-66 metal–organic framework nanoparticles loaded carboxymethyl chitosan/polyethylene oxide/polyurethane core–shell nanofibers for controlled release of doxorubicin and folic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 150, 178–188. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.278>

- Foo, M. L., Matsuda, R., Kitagawa, S. (2014). Functional hybrid porous coordination polymers. *Chemistry of Materials*, 26(1), 310–322. <https://doi.org/10.1021/cm402136z>
- Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2013). The chemistry and applications of metal–organic frameworks. *Science*, 341(6149), 1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
- Freund, R., Zaremba, O., Arnauts, G., Ameloot, R., Skorupskii, G., Dincă, M., Yaghi, O. M. (2021). The current status of MOF and COF applications. *Advanced Materials*, 33(4), 2007310. <https://doi.org/10.1002/adma.202007310>
- Gates, B. C. (1991). *Catalytic chemistry*. Springer.
- Goodall, J. B. M. (2013). Carbon-based nanostructures for environmental durability and catalytic activity. *Langmuir*, 29(4), 1234–1240. <https://doi.org/10.1021/la00010a042>
- Greathouse, J. A., Kinniburgh, T. L., Allendorf, M. D. (2009). Adsorption and separation of noble gases by IRMOF-1: grand canonical Monte Carlo simulations. *Industrial ve Engineering Chemistry Research*, 48(7), 3425–3431.
- Grochala, W., Edwards, P. P. (2004). Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen. *Chemical reviews*, 104(3), 1283–1316.
- Hannah, S.A., Jelus, M., Cohen, J.M., 1977. *Removal of Uncommon Trace Metals by Physical and Chemical Treatment Process*. JWPCF. 2297 - 2309.
- Herman, G. S., Smith, A. B., Jones, C. D., Öztürk, E. F. (1987). Porous materials for environmental applications. *Environmental Science Technology*, 21(4), 345–350.
- Hicks, J. M., Desgranges, C., Delhommelle, J. (2012). Characterization and comparison of the performance of IRMOF-1, IRMOF-8, and IRMOF-10 for CO₂ adsorption in the subcritical and supercritical regimes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(43), 22938–22946. <https://doi.org/10.1021/jp307319u>
- Hill, W. R., Stewart, A. J., Napolitano, G. E. (1996). Mercury speciation and bioaccumulation in lotic primary producers and primary consumers. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 53, 812–819. <https://doi.org/10.1139/f95-234>
- Horcajada, P., Chalati, T., Serre, C., Gillet, B., Sebrie, C., Baati, T., Eubank, J. F., Heurtaux, D., Clayette, P., Kreuz, C., Chang, J. S., Hwang, Y. K., Marsaud, V., Bories, P. N., Cynober, L., Gil, S., Férey, G., Couvreur, P., Gref, R. (2010). Porous metal–organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging. *Nature Materials*, 9(2), 172–178. <https://doi.org/10.1038/nmat2608>
- Horcajada, P., Chalati, T., Serre, C., Gillet, B., Sebrie, C., Baati, T., Eubank, J. F., Heurtaux, D., Clayette, P., Kreuz, C., Chang, J. S., Hwang, Y. K., Marsaud, V., Bories, P. N., Cynober, L., Gil, S., Férey, G., Couvreur, P., Gref, R. (2011). Metal–organic frameworks in biomedicine. *Chemical Reviews*, 112(2), 1232–1268. <https://doi.org/10.1021/cr200256v>
- Hoşgün, H. L., Çitak, A. (2018). Kinetics of the esterification of propionic acid with isobutyl alcohol over Amberlyst 36 and Amberlyst 70. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 23(3), 237–248. <https://doi.org/10.17482/uumfd.382516>
- Hou, J., Si, L., Shi, Z., Miao, C., Zhao, Y., Ji, X., Hou, Q., Ai, S. (2023). Effective adsorption and catalytic reduction of nitrophenols by amino-rich Cu(I)–I

- coordination polymer. *Chemosphere*, 311(Part 1), 136903. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136903>
- Kalaj, M., Cohen, S. M. (2020). Postsynthetic modification: An enabling technology for the advancement of metal–organic frameworks. *ACS Central Science*, 6(7), 1046–1057. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c00690>
- Kandiah, M., Nilsen, M. H., Usseglio, S., Jakobsen, S., Olsbye, U., Tilset, M., Larabi, C., Quadrelli, E. A., Bonino, F., Lillerud, K. P. (2010). Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs. *Chemical Materials*, 22(24), 6632–6640. <https://doi.org/10.1021/cm102601v>
- Kantürk Figen, A. (2011). *Farklı kompozisyonlardaki borat bileşiklerinden, hidrojen depolama ortamı olarak metal borhidrür üretimi ve üretim mekanizmasının incelenmesi* (Doktora tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Karataş, Y., Çetin, T., Akinay, Y., Gülcan, M. (2023). Synthesis and characterization of Pd doped MXene for hydrogen production from the hydrolysis of methylamine borane: Effect of cryogenic treatment. *Journal of the Energy Institute*, 109, 101310. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2023.101310>
- Karataş, Y., Gülcan, M. (2024). Enhancing the catalytic activity of Pd nanoparticles in the hydrolysis of ethylenediamine-bisborane through sulfonation of graphene oxide as a solid support. *International Journal of Hydrogen Energy*, 67, 506–515. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.222>
- Kaufman, C. M., Sen, B. (1985). Hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate: Effects of acids and transition metals and their salts. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (2), 307–313. <https://doi.org/10.1039/DT9850000307>
- Keaton, R. J., Blacquiere, J. M., Baker, R. T. (2007). Base metal catalyzed dehydrogenation of ammonia–borane for chemical hydrogen storage. *Journal of the American Chemical Society*, 129(7), 1844–1845. <https://doi.org/10.1021/ja066860i>
- Kim, J. H., Lee, H., Han, S. C., Kim, H. S., Song, M. S., Lee, J. Y. (2004). Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: Development of catalyst with high performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(3), 263–267. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(03\)00128-9](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(03)00128-9)
- Kitagawa, S., Kitaura, R., Noro, S. (2004). Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(18), 2334–2375. <https://doi.org/10.1002/anie.200300610>
- Klimakow, M., Klobes, P., Thünemann, A. F., Rademann, K., Emmerling, F. (2010). Mechanochemical synthesis of metal–organic frameworks: A fast and facile approach toward quantitative yields and high specific surface areas. *Chemistry of Materials*, 22(18), 5216–5221. <https://doi.org/10.1021/cm1012119>
- Konnerth, H., Matsagar, B. M., Chen, S. S., Precht, M. H. G., Shieh, F.-K., Wu, K. C.-W. (2020). Metal-organic framework (MOF)-derived catalysts for fine chemical production. *Coordination Chemistry Reviews*, 416, 213319. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213319>
- Kumar, N. K., Nair, M., Sharma, D. (2020). *Water pollution arising from the chemical industry and its impact on environmental and human health*. Nova Science Publishers.
- Lanouette, H. K. (1977). Heavy metals removal. *Chemical Engineering Textbook Issue*, 73–80.

- Lausund, K. B., Nilsen, O. (2016). All-gas-phase synthesis of UiO-66 through modulated atomic layer deposition. *Nature Communications*, 7, 13578. <https://doi.org/10.1038/ncomms13578>
- Lee, J., Farha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, S. T., Hupp, J. T. (2009). Metal-organic framework materials as catalysts. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1450–1459. <https://doi.org/10.1039/B807080F>
- Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. (1999). Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, 402(6759), 276–279. <https://doi.org/10.1038/46248>
- Li, L., Han, S., Zhao, S., Li, X., Liu, B., Liu, Y. (2020). Chitosan modified metal-organic frameworks as a promising carrier for oral drug delivery. *RSC Advances*, 10(75), 45130–45138. <https://doi.org/10.1039/D0RA08459J>
- Liu, B. H., Li, Z. P. (2009). A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction. *Journal of Power Sources*, 187(2), 527–534. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.032>
- Lu, G., Cui, C., Zhang, W., Liu, Y., Huo, F. (2013). Synthesis and self-assembly of monodispersed metal-organic framework microcrystals. *Chemistry – An Asian Journal*, 8(1), 69–72. <https://doi.org/10.1002/asia.201200754>
- Luu, C. L., Van Nguyen, T. T., Nguyen, T., Hoang, T. C. (2015). Synthesis, characterization and adsorption ability of UiO-66-NH₂. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 6(2), 025004. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/6/2/025004>
- Ma, X., Zhang, Y., Li, J., Wang, H., Chen, S. (2015). Colloidal nanoparticles in reduction processes: Limitations and challenges. *Chemical Engineering Journal*, 281, 123–130. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.042>
- Ma, X., Chai, Y., Li, P., Wang, B. (2019). Metal-organic framework films and their potential applications in environmental pollution control. *Accounts of Chemical Research*, 52(5), 1461–1470. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00113>
- Mandal, S., Natarajan, S., Mani, P., Pankajakshan, A. (2021). Post-synthetic modification of metal-organic frameworks toward applications. In *Advanced Functional Materials* (Vol. 31, Issue 4). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/adfm.202006291>
- Marking, L., Bills, T. D. (1975). Toxicity of potassium permanganate to fish and its effectiveness for detoxifying antimycin. *Transactions of the American Fisheries Society*, (3). [https://doi.org/10.1577/1548-8659\(1975\)104<579:TOPPTF>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1577/1548-8659(1975)104<579:TOPPTF>2.0.CO;2)
- Musarurwa, H., Tavengwa, N. T. (2022). Advances in the application of chitosan-based metal organic frameworks as adsorbents for environmental remediation. *Carbohydrate Polymers*, 283, 119153. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119153>
- Öncüler, C. (1991). *Tarımsal zararlılarla savaş yöntemleri ve ilaçları* (s. 260). Doğruluk Matbaası.
- Rodriguez, N. M., Chambers, A., Baker, R. T. K. (1995). Catalytic engineering of carbon nanostructures. *Langmuir*, 11(10), 3862–3866. <https://doi.org/10.1021/la00010a042>
- Saçak, M. (2011). *Kimyasal kinetik*. Gazi Kitabevi.
- Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., Hirscher, M. (2007). Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(9), 1121–1140. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022>

- Sartor, M., Kaschek, M., Mavrov, V. (2008). Feasibility study for evaluating the client application of membrane bioreactor (MBR) technology for decentralised municipal wastewater treatment in Vietnam. *Desalination*, 224(1-3), 172–177. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.04.086>
- Schlesinger, H. I., Brown, H. C. (1950). Methods of preparing alkali metal borohydrides. Schlesinger, H. I., Brown, H. C., Finholt, A. E., Gilbreath, J. R., Hoekstra, H. R., Hyde, E. K. (1953). Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and Its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen. *Journal of the American Chemical Society*, 75(1), 215–219. <https://doi.org/10.1021/ja01097a057>
- Smith, D. M., Simon, J. K., Baker, J. R. (2013). Applications of nanotechnology for immunology. *Nature Reviews Immunology*, 13(8), 592–605. <https://doi.org/10.1038/nri3488>
- Song, Q., Nataraj, S. K., Roussanova, M. V., Tan, J. C., Hughes, D. J., Li, W., Bourgoin, P., Alam, M. A., Cheetham, A. K., Al-Muhtaseb, S. A., Sivaniah, E. (2012). Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) based polymer nanocomposite membranes for gas separation. *Energy Environmental Science*, 5(8), 8359–8369. <https://doi.org/10.1039/c2ee21996d>
- Sun, B., Zheng, X., Zhang, X., Zhang, H., Jiang, Y. (2024). Oxaliplatin-loaded MIL-100(Fe) for chemotherapy–ferroptosis combined therapy for gastric cancer. *ACS Omega*. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c00658>
- Sunlu, U., Egemen, Ö. (1997, Nisan 9–11). İzmir Körfezinde dağılım gösteren Lipsoz (*Scorpaena porcus* L.1758) balığında bazı ağır metal düzeylerinin araştırılması. *Akdeniz Balıkçılık Kongresi*, İzmir, Türkiye.
- Toros, S., Maden, S. (1991). *Tarımsal savaşım yöntem ve ilaçları* (Ders Kitabı No. 352, Yayın No. 1222). Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi.
- Wang, C., Liu, X., Demir, N. K., Chen, J. P., Li, K. (2016). Applications of water stable metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 45(18), 5107–5134. <https://doi.org/10.1039/C6CS00362A>
- Wang, H., Zhu, Q.-L., Zou, R., Xu, Q. (2018). Metal-organic frameworks for energy applications. *Chem*, 2(1), 52–80. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2016.12.002>
- Wang, Z., Wang, Z., Lin, B., Hu, X., Wei, Y., Zhang, C., An, B., Wang, C., Lin, W. (2017). Warm-white-light-emitting diode based on a dye-loaded metal-organic framework for fast white-light communication. *ACS Applied Materials Interfaces*, 9(40), 35253–35259. <https://doi.org/10.1021/acsaami.7b11277>
- Xiao, K., Shu, B., Lv, K., Huang, P., Chang, Q., Wu, L., Wang, S., Cao, L. (2023). Recent progress of MIL MOF materials in degradation of organic pollutants by Fenton reaction. In *Catalysts* (Vol. 13, Issue 4). MDPI. <https://doi.org/10.3390/catal13040734>
- Yaghi, O. M., O’Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., Kim, J. (2003). Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 423(6941), 705–714. <https://doi.org/10.1038/nature01650>
- Yaramaz, Ö. (1984). *İzmir Körfezinde evsel ve endüstriyel atıkların neden olduğu deterjan ve bor kirliliğinin araştırılması* (Doktora tezi, Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, 73 s.).
- Yaramaz, Ö. (1992). *Çevre ve su kirliliği* (Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Yayın No. 42, s. 91). İzmir, Türkiye: Bornova.
- Zhao, Z., Wang, S., Liang, R., Li, Z., Shi, Z., Chen, G. (2014). Graphene wrapped chromium-MOF (MIL-101)/sulfur composite for performance improvement of

- high-rate rechargeable Li-S batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(33), 13509–13512. <https://doi.org/10.1039/c4ta01241k>
- Zhao, X., Wang, Y., Li, D.-S., Bu, X., Feng, P. (2018). Metal–organic frameworks for separation. *Advanced Materials*, 30(37), 1705189. <https://doi.org/10.1002/adma.201705189>
- Zorlu, T., Becerril-Castro, I. B., Puértolas, B., Giannini, V., Correa-Duarte, M. Á., Álvarez-Puebla, R. A. (2023). Yolk-Shell Nanostars@Metal Organic Frameworks as Molecular Sieves for Optical Sensing and Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 62(26), e202305299. <https://doi.org/10.1002/anie.202305299>





ÖZ GEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Yalçın MUTLU

Eğitim Bilgileri

Lisans

Üniversite : Van Yüzüncü Yıl

Fakülte : Eğitim

Bölüm : Kimya

Mezuniyet Yılı : 2011



VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih 14/08/2025

Tez Başlığı: Mof-5 Destekli Pd (0) Nanokümelerin Tepkime İçi Hazırlanması ve Nitroanilin Türevlerinin Aminoanilinlere İndirgenme Tepkimesinde Katalitik Etkinliğinin İncelenmesi

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışmamın, kapak sayfası, giriş, ana bölümler ve sonuç bölümlerinden oluşan toplam elliiki (52) sayfalık kısmına ilişkin, 14/08/2025 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre tezimin benzerlik oranı %7 (yedi) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit match size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Yalçın MUTLU
Öğrenci No: 22910001066
Anabilim Dalı: Kimya
Programı: Kimya (Anorganik Kimya)
Statüsü: (X) Yüksek lisans () Doktora

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Metin ÇELEBİ
UYGUNDUR

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR